COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 1er JUILLET 1907.

PRÉSIDENCE DE M. A. CHAUVEAU.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Quelques formules relatives aux nombres de classes des formes quadratiques. Note de M. G. Humbert.

1. Hermite, dans sa célèbre Lettre à Liouville, a indiqué une méthode, relativement élémentaire, pour établir les résultats classiques de Kronecker sur les nombres de classes. En essayant d'étendre la méthode d'Hermite, et en l'associant à des relations que donne la transformation du troisième ordre des fonctions elliptiques, j'ai été conduit à des formules nouvelles, qui comprennent celles que fournit la multiplication complexe de la fonction modulaire du tétraèdre.

J'établis d'abord les deux formules suivantes, analogues à celles qui ont

été le point de départ d'Hermite:

$$\eta_{1} \theta_{1} \frac{H^{2} H_{1} \Theta_{1}}{\Theta^{2}} = 2 H_{1} \left(z, q^{\frac{1}{2}} \right) \sum_{\nu=0}^{\infty} q^{\frac{8\nu+7}{8}} F(8\nu+7) \\
-4 \sum_{m=1}^{\infty} q^{\frac{(4m+1)^{2}}{8}} \left[3q^{-\frac{9}{8}} + 7q^{-\frac{49}{8}} + \dots + (4m-1)q^{-\frac{(4m-1)^{2}}{8}} \right] \cos(4m+1)x \\
-4 \sum_{m=0}^{\infty} q^{\frac{(4m+3)^{2}}{8}} \left[q^{-\frac{1}{8}} + \dots + (4m+1)q^{-\frac{(4m+1)^{2}}{8}} \right] \cos(4m+3)x, \\
\theta \theta_{1} \frac{H^{2} \Theta \Theta_{1}}{H_{1}^{2}} = \frac{1}{\cos^{2} x} + 4\Theta(2z, q^{2}) \sum_{\nu=0}^{\infty} (-1)^{\nu} q^{2\nu} J(\nu) \\
-8 \sum_{m=2}^{\infty} (-1)^{m} q^{2m^{2}} \left[-2q^{-2} + \dots + (-1)^{m} 2mq^{-m^{2}} \right] \cos(4m+2)x. \\
+8 \sum_{m=4}^{\infty} (-1)^{m} q^{\frac{(2m+1)^{2}}{2}} \left[q^{-\frac{1}{2}} + \dots + (2m-1)(-1)^{m-1} q^{-\frac{(2m-1)^{2}}{2}} \right] \cos(4m+2)x.$$

Dans ces formules, H(z), $H_1(z)$, $\Theta(z)$, $\Theta_1(z)$ sont les fonctions de Jacobi; de plus

$$\eta_1 = \mathbf{H}_1(\mathbf{o}), \quad \theta_1 = \mathbf{\Theta}_1(\mathbf{o}), \quad \theta = \mathbf{\Theta}(\mathbf{o}); \quad \mathbf{z} = \theta_1^2 x;$$

F(N) est le nombre des classes de formes quadratiques binaires, positives, à coefficient moyen pair, de discriminant N, où les deux coefficients extrêmes ne sont pas tous deux pairs; enfin, $F_{+}(n)$ désignant le nombre des classes analogues où les coefficients extrêmes sont pairs, on a posé

$$J(N) = F(N) + 3F_1(N).$$

Les classes $a(x^2 + y^2)$ et $a(2x^2 + 2xy + y^2)$ comptent respectivement pour $\frac{1}{2}$ et $\frac{1}{3}$.

2. Maintenant, dans la première formule fondamentale, faisons $x = \frac{\pi}{3}$, et égalons les coefficients de q^{N} dans les deux membres.

On est conduit à distinguer trois cas :

1º N $\equiv -1 \pmod{3}$. On trouve, en utilisant la transformation du troisième ordre des fonctions elliptiques, que le coefficient de q^N au premier membre est $-3\sum d$, d désignant tout diviseur de N à conjugué impair; dès lors, il

vient

$$-3\sum_{m\geq 0} d = 2\sum_{m\geq 0} F[8N - (2m+1)^2]\cos(2m+1)\frac{\pi}{3} - 2\sum_{m\geq 0} (\delta_1 - \delta).$$

La dernière somme est étendue aux décompositions $2N = \delta_1 \delta_2$, où δ_1 est pair, δ impair, et $\delta_1 > \delta$; si l'on combine cette formule avec celle qu'on obtient en faisant x = 0 dans la première relation fondamentale, à savoir

(1)
$$0 = \sum_{m \geq 0} F[8N - (2m+1)^2] - 2\sum_{n \geq 0} (\delta_1 - \delta),$$

on trouve

(2)
$$\sum_{h\geq 0} F(8N - 9\mu^2) = \sum_{d} d,$$

(3)
$$\sum_{\mu \geq 0} F(8N - h^2) = -\sum_{i=0}^{\infty} d + 2\sum_{i=0}^{\infty} (\delta_1 - \delta_i);$$

 μ parcourant tous les entiers impairs, positifs ou négatifs, et h tous ceux de ces entiers qui ne sont pas multiples de 3. De plus, μ et h sont tels que $8N - 9\mu^2$ et $8N - h^2$ soient positifs.

2º N=+1 (mod3). On trouve de même

(4)
$$\sum_{h\geq 0} F(8N-h^2) = 2\sum d,$$

(5)
$$\sum_{\mu \geq 0} \mathbf{F}(8N - 9\mu^2) = -2 \sum_{i} d + 2 \sum_{i} (\delta_i - \delta_i);$$

les quantités d, δ_1 , δ , μ , h ayant la même signification que plus haut.

3° N ≡ o (mod 3). On a des formules analogues, mais un peu plus compliquées; toutefois, si N, multiple de 3, ne l'est pas de 9, les formules (2) et (3) subsistent.

3. Faisons $x = \frac{\pi}{3}$, puis x = 0, dans la seconde formule fondamentale, et combinons les relations obtenues : nous arrivons, en distinguant encore les trois cas de $N \equiv +1$, -1, o (mod 3), à exprimer les deux sommes

$$\sum_{\substack{m \geq 0 \\ m \geq 0}} J(N - 9m^2) \quad \text{et} \quad \sum_{\substack{k \geq 0 \\ k \geq 0}} J(N - k^2),$$

où k parcourt les entiers positifs ou négatifs non multiples de 3, tandis que m les parcourt tous.

On peut aller plus loin en combinant les formules obtenues avec d'autres, d'un caractère plus élémentaire, qui donnent les quantités

$$\sum [F(N-9m^2) - F_1(N-9m^2)], \qquad \sum [F(N-k^2) - F_1(N-k^2)],$$

et qu'on trouvera en multipliant par $\Theta_{\bullet}(\sigma)$ et $\Theta_{\bullet}\left(\frac{\pi}{3}\right)$ les deux membres de la relation classique

$$\theta_1^3 = 12 \sum_{\nu=0}^{\infty} [F(\nu) - F_1(\nu)] q^{\nu}.$$

En résumé, voici les résultats définitifs :

Désignons respectivement par d_i et d_p les diviseurs impairs et pairs de N; par $N = \delta_i \delta$ une décomposition quelconque de N en deux facteurs, avec $\delta_i \geq \delta$, et posons

$$\mathrm{U}(\mathrm{N}) = \sum (-1)^{\delta_i} (\delta_i - \delta);$$

on aura:

$$1^{\circ} N \equiv -1 \pmod{3}$$
:

(6)
$$\begin{cases} 4\Sigma F(N-k^2) &= \Sigma d_p + 2\Sigma d_i, \\ 4\Sigma F_1(N-k^2) &= \Sigma d_p - \frac{2}{3} [1+2(-1)^N] \Sigma d_i, \\ 4\Sigma F(N-9m^2) &= -\Sigma d_p + 2 [1+(-1)^N] \Sigma d_i + 2(-1)^N U(N), \\ 4\Sigma F_1(N-9m^2) &= -\Sigma d_p + \frac{2}{3} [-1+(-1)^N] \Sigma d_i + 2(-1)^N U(N); \end{cases}$$

 2° N \equiv o (mod 3), et non \equiv o (mod 9):

$$\begin{cases}
4\Sigma F (N-9m^2) = \frac{1}{2}\Sigma d_p + \Sigma d_i, \\
4\Sigma F_1(N-9m^2) = \frac{1}{2}\Sigma d_p - \frac{1}{3}[1+2(-1)^N]\Sigma d_i, \\
4\Sigma F (N-k^2) = -\frac{1}{2}\Sigma d_p + [3+2(-1)^N]\Sigma d_i + 2(-1)^N U(N), \\
4\Sigma F_1(N-k^2) = -\frac{1}{2}\Sigma d_p - \Sigma d_i + 2(-1)^N U(N).
\end{cases}$$

Pour N≡o (mod 9), on a des formules du même genre.

3° N≡+i (mod3), et pair.

Les formules (7) subsistent. On a de plus

(8)
$$\begin{cases} 4\Sigma F\left(\frac{N-\omega^2}{9}\right) = -\frac{1}{2}\Sigma d_p + \Sigma d_i + \frac{2}{3}U(N), \\ 4\Sigma F_i\left(\frac{N-\omega^2}{9}\right) = -\frac{1}{2}\Sigma d_p + \frac{1}{3}\Sigma d_i + \frac{2}{3}U(N). \end{cases}$$

Dans (6) et (7), rappelons que k parcourt tous les entiers, positifs ou négatifs, non multiples de 3; m parcourt tous les entiers positifs ou négatifs, zéro compris; dans (8), ω parcourt tous les entiers, positifs ou négatifs, tels que $N - \omega^2$ soit multiple de 9. Enfin, les quantités sur lesquelles portent les symboles F et F_1 ne doivent pas devenir négatives, et l'on fait F(o) = o, $F_1(o) = -\frac{1}{12}$;

4° Reste seulement le cas de $N = + 1 \pmod{3}$ et impair. Il ne paraît pas y avoir alors de formules analogues à (6) ou (7); celles que nous avons signalées plus haut et qui donnent $\Sigma J(N-9m^2)$ et $\Sigma J(N-k^2)$ subsistent; une autre, qu'on obtient d'une manière analogue, fournit $\Sigma J\left(\frac{N-\omega^2}{9}\right)$.

4. Dans tous les cas, nos formules comprennent celles qui résultent de la multiplication complexe de la fonction du tétraèdre, et qu'on trouvera dans l'Ouvrage classique de MM. Klein et Fricke: Sur les fonctions modulaires. Ces formules, relatives aux nombres de classes où le coefficient moyen est indifféremment pair ou impair, donnent, quel que soit N, et avec les notations ci-dessus, la valeur des sommes

(9)
$$\Sigma F(N-9m^2) + F_1(N-9m^2) + F_1(4N-9\mu^2),$$

(10)
$$\Sigma F(N-k^2) + F_1(N-k^2) + F_1(4N-h^2).$$

Dans les cas de $N \equiv -1$ ou o (mod 3), ou de $N \equiv +1$ et pair, les formules (1) à (7), jointes à des formules faciles à trouver par voie élémentaire, et qui font connaître $\Sigma F(8M+4-9\mu^2)$ et $\Sigma F(8M+4-h^2)$, permettent de calculer les sommes (9) et (10); dans le cas restant, $N \equiv +1 \pmod{3}$ et impair, on peut effectuer ce calcul en utilisant les formules en J, et l'on retombe toujours sur les résultats de MM. Klein et Fricke.

Au contraire, les formules déduites de la multiplication complexe ne semblent pas comprendre les nôtres, même si on leur adjoint les diverses relations d'un caractère élémentaire dont il a été question ci-dessus.

Il serait bien intéressant d'étendre ces résultats en retrouvant et en complétant, au besoin, les belles formules qu'a données M. Gierster sur les nombres de classes, et qui se rattachent à la fonction modulaire de l'ico-saèdre.

5. J'ai obtenu des formules d'une nature différente en partant des développements en série des fonctions $H^2H^2_1\Theta_1:\Theta^2$ et $H^2H_1\Theta^2_1:\Theta^2$; je n'en indiquerai que deux. D'abord :

(11)
$$\sum_{\substack{m \geq 0 \\ \neq 0}} (-1)^m \operatorname{F}[24N - (6m+1)^2] = -\sum_{i=0}^{\infty} d\left(\frac{3}{d+d_i}\right);$$

où N est un entier (positif) quelconque; au second membre, la somme s'étend aux décompositions

$$6N = dd_1 \qquad (d < d_1),$$

d et d_1 étant de parités différentes, et un seul d'entre eux étant multiple de 3; quant à $\left(\frac{3}{d+d_1}\right)$, c'est le symbole classique de Jacobi. Et enfin :

(12)
$$\sum_{\substack{m \geq 0 \\ m \geq 0}} (-1)^m F(24N - 1 - 24m^2) = -\sum_{\substack{b \\ m \geq 0}} b\left(\frac{-1}{ab}\right),$$

où la somme, au second membre, s'étend à toutes les décompositions $24N - 1 = 2a^2 - 3b^2$, pour lesquelles b > 0, 2a > 3b.

Cette dernière formule est intéressante en ce qu'il y intervient une forme quadratique indéfinie, circonstance qui, je crois, ne s'est pas encore présentée dans les applications des fonctions elliptiques à l'Arithmétique. J'aurai à revenir plus longuement sur ce sujet, et avec d'autres exemples.

HYDRODYNAMIQUE. — Théorie approchée de l'écoulement sur un déversoir vertical en mince paroi, sans contraction latérale et à nappe noyée en dessous. Note de M. J. Boussinesq.

I. Les mêmes principes qui m'ont permis, dans une Note du 24 mars 1907 (Comptes rendus, p. 668), de donner une théorie approchée de l'écoulement sur un déversoir à nappe libre inférieurement, s'appliquent lorsque la nappe est noyée en dessous, pourvu qu'on assimile à du fluide mort, ayant sa pression hydrostatiquement croissante de haut en bas et donnée directement au niveau du seuil, la masse liquide qui tourbillonne sous la nappe. La hauteur de charge étant appelée h et le poids de l'unité de volume liquide ρg , nous

désignerons par $N' \rho gh$ cette pression au niveau du seuil, supposée ici constante comme h; de sorte que N' sera un nombre donné (4).

Les raisonnements qui m'avaient conduit aux équations (1) et (2) de la Note citée donnent ici, respectivement:

(1)
$$m = (1-c)^{\frac{3}{2}} (nk - n^3k^3) \frac{\log k}{k-1}$$
 avec $n = \sqrt{\frac{1-N'}{1-c}}$ et $k = \sqrt{\frac{1-K}{1-N'}}$;

(2)
$$\frac{1}{1-2c} = 1 + k - v^2 k^3 \left(1 + \frac{k}{2}\right)$$
 avec $v = \sqrt{\frac{1-N'}{1-2c}} = n\sqrt{\frac{1-c}{1-2c}}$.

D'ailleurs, la différentiation en K de l'équation (2) donne pour la dérivée c' de c, après élimination des dérivées de k et de v,

(3)
$$c' = \frac{v^2 k^2 (3 + 2k) - 1}{4 v^2 k (1 + k)}.$$

II. L'écoulement constant cherché, produit par un abaissement suffisant du niveau d'aval (avec N' censé invariable), s'obtient encore en rendant maximum l'expression (1) du coefficient m de débit, lorsque K y décroît à partir de 1. Il y a donc lieu d'annuler la dérivée de m en K (ce qui conduit à faire varier k, c, n); et il vient ainsi, au lieu de l'équation (6) de la Note citée,

$$\left(\frac{1}{2}\left(\frac{1}{n^2k^2}-1\right)\left(\frac{1}{\log k}+\frac{1}{1-k}\right)=c'.$$

Pour les pressions relatives sous la nappe, N', les plus usuelles, cette équation se résout encore par approximations successives, en continuant à remarquer, d'une part, que le premier membre s'annule pour la valeur k_0 de k rendant m maximum dans l'hypothèse de c et n constants et, le second membre, pour celle, k_1 , correspondant au maximum de c; d'autre part, que cette seconde valeur k_1 est voisine de la première k_0 : en sorte que, dans tout l'intervalle séparant k_0 de k_1 et auprès, K, k varient assez peu pour laisser négligeables les petites variations (du second ordre) de c, de n et de ν aux environs de leurs maxima respectifs c_1 , n_1 , ν_1 .

Par exemple, l'annulation du second membre de (3), et puis du premier

⁽¹⁾ La notation plus simple $N \rho gh$ est réservée pour désigner la pression encore sous la nappe, mais au sommet des filets inférieurs, c'est-à-dire à la hauteur ε ou ch audessus du seuil. On a donc N' = N + c.

de (4) en passant par les deux relations (2), donne successivement :

Pour
$$k_1 = 0,3$$
 0,4 0,5 0,6 0,7 0,8 0,9 $v^2 = 3,086$ 1,645 1 0,661 0,464 0,340 0,257 $c = 0,085$ 0,107 0,128 0,146 0,163 0,179 0,193 $n^2 = 2,800$ 1,447 0,853 0,548 0,373 0,266 0,196 $k_0 = 0,288$ 0,394 0,507 0,627 0,751 0,879 1,008 $k_0 - k_1 = -0,012$ -0,006 0,007 0,027 0,051 0,079 0,108 $N' = -1,563$ -0,291 0,256 0,532 0,688 0,782 0,842

III. On voit que, dans ce très large intervalle où la pression $N' \rho gh$, sous la nappe, varie en tout, de part et d'autre de zéro, de près de deux fois et demie la pression hydrostatique ρgh et finit par dépasser ses 84 centièmes, c'està-dire par approcher presque du maximum ρgh pour lequel cesserait tout écoulement, l'écart $k_0 - k_1$ des deux valeurs de k annulant respectivement le premier et le second membre de (4) reste presque toujours une fraction peu sensible de k_0 , pour n'atteindre qu'à la fin le dixième environ de k_0 .

La racine k de (4) se trouvant ainsi voisine de k_0 , les deux membres de (4) deviennent très sensiblement proportionnels : le premier, à $k - k_0$, le second, à $k - k_1$. L'équation (4) est, dès lors, du premier degré; et sa résolution donne pour k l'expression

(5)
$$k = k_0 + \frac{\frac{3}{2} A k_0}{1 - \frac{3}{2} A k_0} (k_0 - k_1),$$

où A est une fonction de $k_{\scriptscriptstyle 0}$ lentement croissante, qui prend les valeurs

IV. A près avoir obtenu au préalable, par l'annulation du premier membre de (4) pour un certain nombre de valeurs de k_0 , les valeurs de n^2 correspondantes, et par l'annulation de c' pour un certain nombre de valeurs de k_1 , celles de v^2 , c et n^2 , l'égalisation des n^2 , de part et d'autre, m'a donné à très peu près les valeurs simultanées (c'est-à-dire correspondant à une même pression inférieure $N \not = gh$) de k_0 , k_1 , c, n et, par suite, de k. L'expression (1) du coefficient m de débit devenait, dès lors, calculable; et, en la divisant finalement par le coefficient théorique de débit m' = 0.4342 du déversoir à nappe libre, j'ai pu former le Tableau suivant, où les valeurs successives de k_0 sont 0.325, 0.35, 0.40, 0.45, 0.50, 0.60, 0.70, 0.80, 0.90:

Pour N' =
$$-0.961$$
 -0.668 -0.245 0.039 0.239 0.492 0.639 0.733 0.795 $m = 0.530$ 0.509 0.472 0.440 0.413 0.369 0.333 0.305 0.280 $\frac{m}{m'} = 1.221$ 1.173 1.088 1.014 0.951 0.849 0.768 0.701 0.646

Or, M. Bazin a trouvé expérimentalement, comme expressions du même rapport $\frac{m}{m'}$ de coefficients de débit, les formules empiriques

(pour N' compris environ entre
$$-0.9$$
 et 0.3) $\frac{m}{m'} = 1.01 - 0.245 \,\text{N'} \left(1 + \frac{\text{N'}}{5}\right)$, (pour N' compris entre 0.3 et 0.6) $\frac{m}{m'} = 1 - 0.235 \,\text{N'} \left(1 + \text{N'}\right)$, (pour N' supérieur à 0.6) $\frac{m}{m'} = (\text{environ}) \, 1.05 \, \sqrt[3]{1 - \text{N'}}$,

dont la première concerne les nappes noyées seulement en dessous, ou dégagées du remous d'aval, tandis que les deux dernières s'appliquent aux pressions $N \rho g h$ ne se produisant que sous les nappes atteintes par le remous d'aval.

Pour les valeurs ci-dessus de N', ces formules donnent

$$\frac{m}{m'} = 1,200$$
 1,152 1,067 1,000 0,930 0,827 0,748 0,676 0,619

V. Les valeurs théoriques sont, comme on voit, plus fortes. On se l'explique en observant que les pertes de force vive translatoire négligées par notre théorie, et employées à faire tourbillonner sous la nappe une masse fluide que nous supposons ici en repos, doivent être beaucoup plus grandes quand cette masse est de l'eau que lorsqu'elle est de l'air et, par conséquent, en réduisant tout à la fois la vitesse moyenne et le débit, atténuer bien plus les numérateurs m que le dénominateur m'.

Toutefois, si l'on songe que nos calculs n'ont emprunté à l'expérience aucune donnée quantitative, aucun élément numérique, on sera peut-être surpris de voir l'excédent de leurs résultats sur ceux de l'observation rester parfois au-dessous de 0,02 et n'approcher de 0,03 que pour les valeurs de N' supérieures à 0,7, pour lesquelles le débit constant ou maximum ne se réalisait peut-être pas tout à fait, la dénivellation entre l'amont et l'aval y étant très faible.

VI. Au lieu d'évaluer la racine k par la méthode précédente d'approximation, qui fait intervenir les quantités auxiliaires k_0 , k_4 , et qui, d'ailleurs, tomberait en défaut pour les valeurs de N' voisines de l'unité, on peut aussi, mais au prix d'une bein plus grande longueur des calculs, exprimer en fonction de k et de N' tous les autres paramètres, notamment c et n, puis, comme N' est connu, essayer successivement différentes valeurs de k.

A cet effet, l'élimination de v entre les équations (2), puis la seconde (1),

donnent aisément

(6)
$$c = \frac{k}{2(1+k)} \left[1 - (1-N') k^2 \left(1 + \frac{k}{2} \right) \right], \quad n = \sqrt{\frac{1-N'}{1-c}}.$$

On peut donc, pour des valeurs arbitraires de k, connaître exactement c, v, c', n et évaluer la différence entre les deux membres de l'équation (4). Quelques tâtonnements, suivis de l'ordinaire interpolation par parties proportionnelles, conduiront donc à la vraie racine k de cette équation.

Mais on peut observer aussi que l'équation (4), quand on y remplace c' par sa valeur (3), est linéaire par rapport aux inverses de n^2 , v^2 , et qu'elle le devient par rapport à celui de 1-N', après substitution de la valeur (6) de c dans les expressions de ces inverses. Donc l'équation (4) sera linéaire en 1-N' ou en N', et résoluble sans radicaux, si l'on se donne k au lieu de N'; après quoi m se déduira de la première (1).

Par exemple, l'hypothèse k=1 conduit à N' = $\frac{4}{5}=0.8$, $m=\frac{\sqrt{5}}{8}=0.2795$, tandis que, pour N' = 0,8, une légère extrapolation de la Table ci-dessus de valeurs approchées de m donne m=0.278, ou $\frac{1}{186}$ seulement en moins. La méthode approchée suffit donc parfaitement jusqu'à la limite k=1, ou N' = 0,8, au delà de laquelle les filets fluides n'ont plus qu'une courbure insensible sur la section contractée et, laissant la pression y varier hydrostatiquement, permettent, sans calcul de maximum, une évaluation directe beaucoup plus simple de m en fonction de N' (').

PATHOLOGIE. — Sur le rôle de la rate dans les trypanosomiases. Note de MM. A. LAVERAN et THIROUX.

L'étude du rôle de la rate dans les trypanosomiases présente un grand intérêt, non seulement au point de vue de la pathologie spéciale de ces maladies, mais aussi au point de vue de la pathologie générale et des fonctions encore mal connues de la rate.

⁽¹⁾ On trouvera cette évaluation plus simple de m en fonction de N', pour les valeurs de N' supérieures à 0,8, c'est-à-dire pour les déversoirs entièrement noyés dont la nappe, de faible courbure, ne plonge plus sous le remous d'aval, mais est soulevée par lui, à la page 118 du Tome L des Mémoires de l'Académie des Sciences, à la fin de ma Théorie approchée de l'écoulement de l'eau sur un déversoir en mince paroi et sans contraction latérale.

Les infections produites par des trypanosomes s'accompagnent en général d'hypersplénie et parfois cette hypersplénie atteint des proportions énormes. Pour une même trypanosomiase, le Surra par exemple, on observe d'ailleurs de grandes différences suivant les espèces animales; l'hypersplénie, très marquée chez le chien, le cobaye, le rat et la souris, est légère chez le lapin, chez les ovinés et les caprins. C'est chez les animaux qui ont le plus grand nombre de parasites dans le sang que l'hypersplénie atteint ses plus fortes proportions.

Plusieurs observateurs ont cherché déjà à établir quel était le rôle de la rate dans les trypanosomiases.

Bradford et Plimmer signalent que des animaux dératés avant d'être inoculés de *Tr. Brucei* sont morts plus vite que les témoins, ce qui rend probable, disent ces observateurs, une phagocytose active de la rate (†).

E. Sauerbeck constate aussi que, chez des rats et chez un chien dératés et inoculés ensuite de *Tr. Brucei*, l'infection a évolué un peu plus rapidement que chez les animaux normaux. De plus Sauerbeck insiste sur ce fait que, après la mort des animaux infectés de trypanosomes, les parasites subissent des altérations profondes qui se produisent beaucoup plus rapidement dans la rate que dans d'autres organes, dans le foie notamment; dans les frottis frais de la rate, il serait très rare de trouver des trypanosomes intacts (²).

D'après Rodet et Vallet, la rate aurait des propriétés trypanolytiques remarquables. Lorsqu'on examine la pulpe de la rate d'un animal mort de trypanosomiase, on ne voit pas, disent ces observateurs, de trypanosomes ayant l'aspect normal, alors même que cet examen est fait aussitôt après la mort ou dans les derniers instants de la vie; on n'aperçoit, sur les frottis de rate, que les noyaux des trypanosomes sans les flagelles (3). « Les trypanosomes sont dans la rate l'objet d'une destruction, et suivant un mode un peu spécial, en ce sens que jamais, à côté des noyaux, nous ne trouvons de flagelles libres, contrairement à ce qui se passe pour la désintégration habituelle dans le sang (4). »

⁽¹⁾ J.-R. Bradford et H.-G. PLIMMER, The quarterly Journ. of microsc. Sc., février 1902, t. XLV, 3° partie.

⁽²⁾ E. SAUERBECK, Zeitschr. für Hygiene u. Infectionskrank., t. LII, 1906, fasc. 1.

⁽³⁾ A. RODET et G. VALLET, Comptes rendus, 28 mai 1906, et Arch. de Méd. expérim. et d'Anat. pathol., juillet 1906.

^(*) Arch. de Méd. expérim. et d'Anat. pathol., juillet 1906, p. 468.

Le pouvoir trypanolytique de l'extrait de rate aurait été constaté in vitro

par ces observateurs.

Nous avons fait, au sujet du rôle de la rate dans les infections produites par les trypanosomes, une série de recherches dont nous ne pourrons donner dans cette Note qu'un résumé succinct.

1º État des trypanosomes dans la rate. — Il est exact, comme l'ont dit Sauerbeck, Rodet et Vallet, que, si l'on fait des frottis avec la rate et avec le foie d'un animal mort de trypanosomiase, on constate le plus souvent de grandes différences entre ces frottis au point de vue du nombre et de l'état de conservation des trypanosomes; les parasites sont plus rares et plus altérés dans les frottis de la rate que dans ceux du foie, mais il y a des causes d'erreur.

Les trypanosomes se trouvent dans le sang et non dans les parenchymes; il est donc naturel qu'ils existent en nombre d'autant plus grand dans les frottis d'organes que ces frottis contiennent plus de sang. Or, dans les frottis de foie, il y a presque toujours plus de sang que dans les frottis de rate; après la mort, les vaisseanx de la rate se rétractent, tandis que ceux du foie restent béants; en outre, le parenchyme ramolli de la rate laisse dans les frottis un grand nombre de cellules du parenchyme splénique, alors que, dans les frottis du foie, on ne trouve pour ainsi dire que des hématies. Sur les préparations colorées au Giemsa, cette différence est apparente même à l'œil nu; le frottis de foie prend une coloration rosée comme le sang, le frottis de rate prend une coloration bleuâtre.

La fixation des trypanosomes par dessiccation, qui se fait bien quand les trypanosomes sont dans le sang, laisse beaucoup à désirer quand il s'agit de frottis dans lesquels d'autres éléments que les hématies dominent. Les trypanosomes se déforment.

Si l'on sacrifie un animal qui est fortement infecté de trypanosomes et si l'on fait, de 5^m en 5^m, des frottis avec un même morceau de la rate, on constate que les premiers frottis se font facilement, parce que la rate contient encore du sang en assez grande quantité, mais que bientôt la coupe de la rate devient sèche, exsangue. Après coloration, on voit dans les premiers frottis des trypanosomes nombreux et bien conservés, tandis que, dans les suivants, les parasites deviennent de plus en plus rares et qu'ils paraissent de plus en plus altérés.

Au lieu de faire des frottis avec le parenchyme splénique, il vaut mieux piquer la rate avec une pipette effilée et retirer une goutte de liquide qui sert à faire un frottis. Si l'on procède ainsi, aussitôt après la mort d'un animal infecté de trypanosomiase, on constate que les trypanosomes sont aussi nombreux dans la rate que partout ailleurs et qu'ils s'y trouvent avec leur aspect ordinaire. Rodet et Vallet eux-mêmes disent d'ailleurs qu'ils n'ont pas trouvé de différences, au point de vue du nombre et de l'aspect des trypanosomes, entre le sang des veines spléniques et celui de l'artère splénique chez les animaux infectés par Tr. Brucei.

2º Action in vitro de l'extrait de rate sur les trypanosomes. — Le 28 mai 1907, un cobaye sain est sacrifié; des morceaux de rate et de foie de même poids sont broyés dans des verres stérilisés; on ajoute, dans chacun des verres, 3^{cm³} d'eau physiologique à 7 pour 1000, on broie de nouveau et l'on filtre sur papier les extraits.

On fait les mélanges suivants dans des verres de montre flambés en se servant du sang d'un cobaye fortement infecté de Tr. Evansi.

- a. Une goutte de sang et une goutte d'extrait de rate.
- b. Une goutte de sang et une goutte d'extrait de foie.
- c. Une goutte de sang et une goutte d'eau physiologique.

On mélange bien les gouttes dans les trois verres de montre et l'on défibrine en agitant avec la pointe effilée d'une pipette.

On fait alors avec les liquides a, b et c des préparations en goutte pendante qui sont examinées toutes les demi-heures au début de l'expérience, puis à intervalles plus éloignés.

3 heures après le début de l'expérience, les trypanosomes sont encore très mobiles dans les trois préparations.

Après 24 heures, on trouve dans les trois préparations des trypanosomes mobiles; les mouvements sont très ralentis, mais ils le sont également dans les trois préparations.

Après 48 heures, on trouve encore, dans la préparation faite avec l'extrait de rate, quelques trypanosomes très faiblement mobiles, alors qu'on ne voit plus aucun trypanosome mobile dans les deux autres préparations.

Dans une autre expérience, les mouvements des trypanosomes ont disparu plus rapidement dans une préparation faite avec l'extrait de rate que dans une préparation faite avec l'extrait de foie, mais la disparition des mouvements des trypanosomes a été aussi rapide dans une préparation de sang et d'eau physiologique à 7 pour 1000 que dans la préparation de sang et d'extrait de rate; cette expérience ne peut donc pas être invoquée à l'appui de l'opinion qui attribue à la rate des propriétés trypanolytiques spéciales.

3º Évolution des trypanosomiases chez les animaux dératés. — Nos expériences ont porté sur des rats et sur des cobayes.

Deux rats sont dératés; après guérison complète de l'opération, ils sont inoculés de Surra (de Maurice) en même temps que deux rats témoins de même poids; les quatre rats reçoivent les mêmes doses de virus. La durée de l'infection, mortelle dans tous les cas, a été de 6 et 7 jours chez les rats dératés, de 7 jours chez les deux témoins (1).

Cinq cobayes sont dératés; après guérison complète de l'opération, ils sont inoculés de Surra (de Maurice), en même temps que quatre cobayes témoins. Les neuf cobayes reçoivent les mêmes doses de virus.

Dans tous les cas l'infection a été mortelle. Chez les cobayes dératés, la durée moyenne de la maladie a été de 17 jours; chez les témoins, elle a été de 23 jours, mais cette différence dans la durée est due à ce qu'un des témoins a survécu 47 jours à l'inoculation, ce qui est un fait exceptionnel.

Des cobayes dératés ont survécu 21 et 22 jours à l'inoculation, alors que des témoins mouraient en 18 jours; un des témoins est même mort en 9 jours.

Il est à noter que, chez les cobayes dératés comme chez les témoins, les trypano-

⁽¹⁾ Déjà, en 1904, nous constations, M. Mesnil et moi, qu'un rat dératé inoculé de Nagana s'était comporté exactement comme un rat témoin. A. LAVERAN. (Trypanosomes et trypanosomiases, 1904, p. 118.)

somes après s'être multipliés dans le sang sont devenus très rares (si rares que l'examen histologique était négatif), puis ont pullulé de nouveau. L'absence de la rate n'a donc pas empêché cette crise trypanolytique de se produire.

Nous avons dit déjà que chez les animaux atteints de trypanosomiase la rate est d'autant plus développée que les trypanosomes sont en plus grand nombre. Il semble que le rapport devrait être inverse si la rate avait la propriété de détruire les trypanosomes.

Nous croyons pouvoir tirer de nos recherches les conclusions suivantes :

- 1º Quand on se place dans de bonnes conditions d'observation, on constate que les trypanosomes pris dans la rate pendant la vie ou aussitôt après la mort ont le même aspect que ceux qui ont été recueillis dans le sang de la grande circulation.
 - 2º L'extrait de rate n'a pas de propriétés trypanolytiques in vitro.
- . 3° Chez les animaux dératés, l'évolution des trypanosomiases n'est pas sensiblement modifiée.
- 4º Dans les trypanosomiases, comme dans le paludisme, la rate contribue sans doute à débarrasser la circulation des débris des hématozoaires, à la suite des crises trypanolytiques comme à la suite des accès palustres, mais à cela paraît se borner son rôle.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur l'hydrogénation directe des anhydrides d'acides forméniques. Note de MM. Paul Sabatier et A. Mailhe.

La méthode générale d'hydrogénation sur le nickel divisé peut s'appliquer régulièrement aux anhydrides forméniques.

Anhydride accique (CH³.CO)²O. — Les vapeurs d'anhydride (bouillant à 137°) sont dirigées par un excès d'hydrogène sur du nickel réduit maintenu vers 180°, puis envoyées dans un tube refroidi par un mélange de glace et de sel : on recueille un liquide qui passe tout entier à la distillation au-dessous de 120° et que le fractionnement permet de séparer en trois portions :

Une petite partie bouillant au-dessous de 30° et constituée par de l'éthanal;

Une fraction beaucoup plus importante, passant au voisinage de 80°;

Une troisième fraction, assez importante, distillant vers 120°. Cette dernière est constituée par de l'acide acetique, retenant seulement un peu d'anhydride.

Par lavage à l'eau de la portion bouillant vers 80°, on dissout de l'alcool éthylique et il demeure de l'acétate d'éthyle, bouillant à 77°.

La dose de ce dernier correspond à peu près au quart du volume total de l'anhydride employé.

On voit donc que l'hydrogénation pratiquée sur le nickel a donné lieu à une scission de la molécule d'anhydride en une molécule d'aldéhyde et une molécule d'acide acétique :

$$\frac{\text{CH}^3. \text{CO}}{\text{CH}^3. \text{CO}}$$
O + H^2 = $\text{CH}^3. \text{CO}. \text{H} + \text{CH}^3. \text{CO}. \text{OH}$.

Puis la majeure partie de l'aldéhyde produite a été, par hydrogénation sur le nickel, transformée en alcool éthylique qui, engendré de la sorte dans un milieu contenant des vapeurs d'acide acétique, a été partiellement éthérifié avec mise en liberté d'eau et formation d'acétate d'éthyle

D'ailleurs, la plus grande partie de l'eau ainsi produite a été employée à hydrater une portion corrélative d'anhydride acétique ainsi transformée en acide.

La formation d'acétate d'éthyle pourrait être interprétée d'une autre manière, en admettant qu'un seul des deux carbonyles de l'anhydride subit l'hydrogénation selon la formule

$$\frac{\text{CH}^3, \text{CO}}{\text{CH}^3, \text{CO}}$$
0 + H^4 = H^2O + $\frac{\text{CH}^3, \text{CH}^2}{\text{CH}^3, \text{CO}}$ 0.

Une hydrogénation plus complète aurait comme effet de dédoubler l'acétate d'éthyle en donnant de l'alcool et de l'aldéhyde, selon la formule

$$\begin{array}{c} \text{CH}^3\text{,CH}^2\\ \text{CH}^3\text{,CO} \end{array}$$
 O + H² = CH³, CH², OH + CH³, CO, H.

L'acide recueilli proviendrait seulement de l'action de l'eau produite par la première réaction.

Le phénomène serait alors comparable à celui que Godchot a observé avec l'anhydride orthophtalique $C^6H^4 \subset CO \subset CO$, que l'hydrogénation sur le nickel transforme en lactine $C^6H^4 \subset CO \subset CH^2 \subset CO$.

⁽¹⁾ Godchot, Bull. Soc. chim., 4° série. t. 1, 1907. p. 243.

Mais cette interprétation ne nous paraît pas pouvoir être admise : car nous avons vérifié que l'acétate d'éthyle, soumis directement à l'hydrogénation sur le nickel, ne subit à 180°-200° aucune modification appréciable. Il n'est atteint qu'à température élevée et il donne alors scission complète de la molécule en produits gazeux.

Nous en concluons que la réaction fondamentale est le dédoublement

par hydrogénation en aldéhyde et acide.

Il convient d'ailleurs d'observer, et c'est là un fait particulièrement digne d'intérêt, que le nickel n'est nullement altéré par l'acide acétique qu'il engendre et que, protégé en réalité par la fonction qu'il exerce, il conserve indéfiniment son activité hydrogénante.

Autres anhydrides forméniques. — Tous les anhydrides d'acides forméniques que nous avons essayés, savoir : les anhydrides propionique, butanoïque, méthylpropanoïque, méthylbutanoïque, ont donné des résultats analogues à ceux fournis par l'anhydride acétique. La réaction principale est, dans tous les cas, la scission de la molécule par hydrogénation en acide et en aldéhyde, dont l'hydrogénation consécutive fournit l'alcool correspondant. On a :

$$\begin{array}{l} R.CO \\ R.CO \end{array}$$
O + H^2 = $R.CO.OH$ + $R.CO.H$.

Une certaine dose d'éther-sel, R.CO R.CH²O, résulte de la combinaison de l'acide et de l'alcool ainsi engendrés simultanément dans la réaction. La dose d'éther-sel qui est ainsi formé va en diminuant à mesure que la richesse carbonée de l'anhydride augmente : au contraire, la proportion d'alcool issu de l'aldéhyde y devient de plus en plus importante. Ainsi, dans le cas de l'anhydride méthylbutanoïque (isovalérique) (qui bout à 212°), nous n'avons recueilli qu'une très petite quantité d'isovalérate d'isoamyle (bouillant à 190°), ainsi que d'aldéhyde isovalérique (bouillant à 92°); le produit obtenu était formé presque exclusivement d'acide isovalérique (qui bout à 176°) et d'alcool isoamylique (qui bout à 131°).

Hydrogénation sur le cuivre. — Le cuivre réduit agissant vers 200°-210° peut, à la manière du niekel, réaliser l'hydrogénation régulière des anhydrides d'acides forméniques; la réaction est la même : formation d'aldéhyde et d'acide. Mais l'activité du cuivre est plus faible et, pour un même débit de l'anhydride, une partie de ce dernier corps échappe à la transformation. En outre, comme le cuivre ne réalise que beaucoup moins vite l'hydrogé-

nation des aldéhydes en alcools correspondants (¹), la proportion d'alcool, et par suite celle d'éther-sel, y est minime, les produits obtenus étant par suite surtout l'aldéhyde et l'acide. Ajoutons que le cuivre s'altère beaucoup plus rapidement que le nickel par le fait de la réaction.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur la synthèse de l'alcool isoamylique secondaire $(H^3C)^2 = CH - CH(OH) - CH^3$. Note de M. Louis Henry.

I. Continuant mes études sur l'oxyde d'isobutylène
$$(H^3C)^2 = C - CH^2$$
,

composé si intéressant et si facile à obtenir, je me suis proposé de déterminer comment il se comporte avec les composés organomagnésiens et notamment avec le méthylbromure de magnésium H³C. Mg. Br.

Le groupement — CH^3 pouvant se fixer sur = C — ou sur — CH^2 , cette réaction synthétique devait, à mon sens, aboutir à la formation de l'un ou l'autre alcool C^5H^{14} — OH,

$$(CH^3)^3 - C - CH^2(OH)$$
 ou $(H^3C)^2 = C - CH^2 - CH^3$
OH

ou, peut-être, des deux à la fois.

Ces deux alcools étant l'un *primaire* et l'autre *tertiaire*, il me paraissait aisé de les caractériser et même de les séparer dans le produit de la réaction.

Ces prévisions supposent la stabilité structurale du complexe oxyde

$$=\underbrace{\mathrm{C}-\mathrm{CH}^{2}}_{\mathrm{O}},$$

notamment quant à la distribution sur le carbone des deux atomes d'hydrogène qu'il renferme.

Sans aller plus loin, je constaterai que, en tout cela, j'étais loin des réalités expérimentales.

L'oxyde d'isobutylène, (H3C) = C - CH2 (éb. 52°), réagit aisément sur le méthyl-

bromure de magnésium H3C -- Mg -- Br, en solution éthérée. Laissant de côté le

⁽¹⁾ Paul Sabatier et Senderens, Comptes rendus, t. CXXXVII, 1903, p. 301.

détail de l'expérience, ce que je rapporterai ailleurs, je dirai que l'on obtient ainsi, avec un rendement d'environ 80 pour 100, un alcool liquide en C⁵, de la formule C⁵H¹¹—OH, exhalant une forte odeur d'alcool amylique et bouillant, sous la

pression ordinaire, à 1130-1140.

L'alcool tertiaire (H³C)² — C(OH) — CH² — CH³ (éb. 102°) est ainsi de suite écarté et, si le point d'ébullition a pu faire songer à l'origine à l'alcool primaire de Tissier (H²C)³. C. CH²(OH), il a fallu bien vite renoncer à cette assimilation. L'alcool ainsi obtenu n'a pas pu être congelé dans un mélange de neige carbonique et d'éther; son acétate, produit de l'action du chlorure d'acétyle, bout à 130°, et, à l'oxydation par l'anhydride ou le mélange chromique, cet alcool fournit nettement de la méthylisopropylcétone H³C—CO.CH = (CH³) (éb. 94°-95°); de plus on n'en peut obtenir de l'acide triméthylacétique (H³C)².C.CO(OH), qui accuserait l'existence de l'alcool primaire (H³C)².C.CH²(OH).

Quoique se rattachant par son origine à l'oxyde d'isobutylène (H³C)²=C-CH²,

cet alcool n'est autre que l'alcool isoamylique secondaire ou le méthylisopropylcarbinol (H³C)²CH.CH(OH), CH³.

Le méthylisopropylcarbinol se fait, commodément et régulièrement, par la réaction de l'aldéhyde isobutyrique (H³C)²=C.CH=O (éb. 63°-64°), sur le méthylbromure de magnésium, mais il faut remarquer que, dans le cas présent, il a été fait usage, non de ce corps, mais de son isomère, l'oxyde d'isobutylène (H³C)²=C—CH² (éb. 52°), le

même qui, en présence de l'eau et sous l'action d'une trace d'acide sulfurique, se transforme instantanément et vivement en glycol isobutylénique (H³C)² — C — CH²(OII)

(éb. 178°).

Il faut donc admettre qu'au contact du composé magnésien, l'oxyde d'isobutylène a réagi finalement comme aurait réagi son isomère, l'aldéhyde isobutyrique. Est-ce après s'être transformé en celui-ci? Je suis tenté de le croire lorsque je considère que l'alcool primaire (CH³)³. C — CH²(OH), qui pourrait se former directement de l'oxyde d'isobutylène lui-même, s'isomérise, dans certaines conditions, ou plutôt dans certains de ses dérivés, en alcool tertiaire (H³C)² = C(OH) — CH² — CH³, mais non en alcool secondaire (H³C)² — CH.CH(CH) — CH³, produit réel de cette opération.

Quoi qu'il en soit, à n'envisager cette réaction que dans son résultat synthétique par rapport au composé qui en est l'origine, on y trouve un nouvel et bien remarquable exemple de transposition atomique.

II. La formation synthétique de l'alcool isoamylique secondaire est une réaction déjà ancienne; elle fait partie des nombreuses réactions de ce genre

exécutées dans le laboratoire de Bütlerow. Elle fut réalisée, d'une manière laborieuse, en 1877, par M. Winogradoff (†) à l'aide du bromure d'acétyle monobromé BrCH² — CO Br et en 1881 par J. Bogomolez (²) à l'aide du chlorure d'acétyle monochloré ClCH² — CO Cl, l'un et l'autre agissant sur le zinc-méthyle (CH³)²Zn.

On devait s'attendre à obtenir, dans ces circonstances, un alcool tertiaire en C^5 , le diméthyléthylcarbinol $(H^3C)^2 = C - CH^2 - CH^3$; aussi cette

oн

synthèse a-t-elle été regardée comme une sorte d'énigme chimique. Il est possible aujourd'hui de suivre dans ses phases successives le processus réactionnel de ces opérations singulières dans leur résultat. Ce processus est, au fond, celui que j'ai proposé pour la formation synthétique du pentaméthyléthanol $(H^3 C)^3$. $C - C - (CH^3)^2$, à l'aide du chloro-isobutyrate d'éthyle

OН

(CH³)² = CCl - CO(OC²H⁵) et du méthylbromure de magnésium.

Des deux groupements réactionnels du composé acétique, c'est évidemment le groupe chlorure COCl, ou bromure acide COBr qui a réagi en premier lieu sur le composé zincique; il est résulté de là l'assemblage

$$(CH^3)^2 = C - O(Zn CH^3)$$
 ou $(CH^3)^2 = C - O(Zn CH^3)$

qui, par la réaction du composant éther-haloïde — CH^2Cl ou — CH^2Br sur le composant voisin = $C - O(ZnCH^3)$, a donné naissance transitoirement à l'oxyde d'isobutylène $(H^3C)^2 = C - CH^2$. Celui-ci, avec le zinc-méthyle,

a fourni ce qui est devenu, sous l'action finale de l'eau, l'alcool isoamylique secondaire comme je viens de le faire connaître à propos du composé méthylomagnésien.

Je ne veux pas négliger d'ajouter ici que parmi les diverses applications de son procédé synthétique, rapportées par Winogradoff, il en est une qu'il dit lui avoir été suggérée par Kaschirsky, un chimiste russe aussi, où interviennent momentanément l'oxyde d'isobutylène et sa transformation isomérique en aldéhyde isobutyrique. Cette interprétation explicative était la

⁽¹⁾ Liebig's Annalen der Chemie, t. CXCI, p. 125 et suivantes.

⁽²⁾ Même Recueil, t. CCIX, p. 70 et suivantes.

bonne et la seule bonne, conforme à la vérité des choses, comme le démontre la réaction synthétique directe que je viens de décrire.

III. La formation de l'oxyde d'isobutylène et sa réaction sur le composé méthylomagnésien peuvent se faire, d'une manière successive, en une seule opération. C'est ce qui a été constaté en ce qui concerne l'acétone monochlorée CH³ – CO – CH²Cl.

En réagissant sur 2^{mol} de CH³ — MgBr, elle permet d'arriver directement à l'alcool isoamylique secondaire. Sous l'action de la chaleur, au sein de l'éther où il a pris naissance, le complexe CH³ — C — CH² Cl O. Mg Br

fournit, en même temps que Cl.MgBr, l'oxyde d'isobutylène

$$(H^{3}C)^{2} = C - CH^{2},$$

d'où résulte, par l'action ultérieure de CH³. MgBr, l'alcool secondaire en C³. Mais cette opération est moins aisée à conduire et d'un rendement moins avantageux que celle où l'on fait usage d'oxyde d'isobutylène, comme tel et préalablement formé.

Je ne doute nullement que l'acétate d'éthyle monochloré

$$\mathrm{Cl}\,\mathrm{CH^2}\mathrm{\longleftarrow}\mathrm{CO}\,(\mathrm{O}\,\mathrm{C^2}\,\mathrm{H^5})$$

ne puisse fournir aussi, en une seule opération, mais en réagissant sur trois molécules de composé magnésien, ce même alcool isoamylique secondaire. Cette réaction n'a pas été réalisée jusqu'ici; j'ai jugé qu'il était préférable de rentrer en tous points dans le procédé opératoire suivi par les chimistes russes, il y a une trentaine d'années. On a donc fait réagir le chlorure d'acétyle monochloré ClCH² — COCl sur le méthylbromure de magnésium H³C. Mg. Br (dans la proportion de 3^{mol} de celui-ci pour une seule de composé acétique) en solution dans l'éther.

La réaction du chlorure acide sur le composé magnésien est violente. La masse liquide éthérée a été chauffée, au bain d'eau, dans un appareil à reflux pendant environ 4 heures. Le résultat de l'opération a démontré que cette durée de caléfaction était insuffisante pour amener une réaction totale; on ne doit pas s'en étonner, puisque, dans l'opération exécutée par Bogomolez, le chlorure acide et le zinc-méthyle ont été maintenus en contact pendant six mois. Quoi qu'il en soit, à côté d'une notable quantité

de chlorhydrine isobutylénique $(CH^3)^2 = C(OH) - CH^2Cl$ (éb. 127°) intacte, on a obtenu, dans ces circonstances, une quantité fort appréciable de l'alcool isoamylique secondaire $(H^3C)^2 = CH - CH(OH) - CH^3$ (éb. 113°-114°), qui aurait dû être le produit principal et unique si la réaction avait été achevée. Je tiens à dire, pour ne laisser aucun doute sur sa nature, que l'alcool isoamylique brut, produit de cette opération, a été soumis à l'action de la potasse caustique pour le débarrasser totalement de la chlorhydrine isobutylénique qu'il pouvait renfermer; celle-ci, dans ces circonstances, était transformée en oxyde d'isobutylène

$$(H^3C)^2 = C - CH^2$$
 (éb. 52°),

facile à séparer par une simple distillation.

Je tiens à constater, pour l'en remercier, le puissant concours que m'a prêté dans cette recherche mon assistant, M. Aug. de Wael.

ANTHROPOLOGIE. — Crâne prehistorique syphilitique. Note de M. L. Lorter.

Au mois d'avril 1907, j'ai pu fouiller de nombreuses tombes de la grande nécropole préhistorique, qui s'étend entre la rive droite du Nil et la limite du désert arabique, près du village de Rodà, au nord de Karnak. La plupart des sépultures ne contenaient que des ossements humains, disséminés irrégulièrement sur le sol des tombes creusées, à peu près, à 1^m de profondeur dans les limons anciens du fleuve. Ainsi que cela se pratique encore de nos jours, chez certaines peuplades primitives, le cadavre était placé dans une première fosse, ou peut-être attaché sur des branches d'arbres, afin d'y subir la putréfaction; puis, les chairs ayant disparu, les ossements étaient recueillis pour être placés, sans aucun ordre, dans la tombe définitive et entourés de vases d'une forme spéciale, de silex taillés et de quelques ornements d'os.

Une des tombes fouillées par moi-même, et absolument semblable aux autres, renferme, pour tout ossement humain, un crâne de jeune femme, présentant tous les caractères de la race égyptienne la plus pure. Il est très dolichocéphale, légèrement asymétrique, le pariétal gauche, ainsi que la partie gauche de l'occipital étant repoussés en arrière, de telle sorte que l'axe antéro-postérieur du trou occipital ne correspond plus en ligne droite avec la suture palatine, la partie cranienne postérieure étant tout entière déjetée vers la gauche. Ce crâne appartient évidemment à une jeune femme de 20 à 24 ans, les deux dents de sagesse se montrant à peine à l'ouverture de leurs alvéoles. Il présente, sur toute sa région supérieure, une altération osseuse extrêmement remarquable. Ainsi qu'il est facile de s'en rendre compte, par l'examen de la photographie, un peu plus petite que nature, que je joins à cette Note, le pariétal gauche est profondément attaqué par une ulcération serpigineuse, irrégulière, ayant fait disparaître entièrement la table externe de l'os, tandis que dans certains endroits le feuillet interne, attaqué à son tour, a permis de véritables perforations, établissant des communications directes entre l'extérieur et la cavité cranienne.

Le pourtour de cette grande perte de substance est taillé en biseau très large, aux dépens de la table externe. Au voisinage de cette perte de substance considérable se voient cinq ou six autres points atteints d'une nécrose semblable ayant donné lieu à des perforations complètes du diploé et de la table interne. Ailleurs, d'autres endroits commencent à être atteints par le processus et présentent des taches blanchâtres, irrégulières, tranchant vivement sur la coloration jaunâtre du crâne et laissant voir une substance osseuse, encore plane, mais déjà plus ou moins rugueuse. Ce dépoli est dû à l'altération commencante de la table externe. Certaines de ces taches sont restées tout à fait superficielles, tandis que d'autres commencent manifestement à creuser la surface de l'os. Le pariétal droit est moins profondément attaqué que le gauche; cependant il est déjà couvert de taches blanches dépolies, dont quelques-unes sont déjà ulcerantes et ont pénétré dans l'intérieur du diploé, comme l'aurait fait une vrille. L'occipital présente le même travail pathologique; le frontal, du côté gauche, montre des érosions multiples dont une seule perfore la table externe. L'arcade sourcilière droite commence à être attaquée, ainsi que la bosse frontale médiane et les apophyses mastoïdes. Tous les os de la base du crâne sont intacts; les dents sont saines et ne présentent point les sillons profonds que l'on rencontre fréquemment chez les syphilis héréditaires. Le maxillaire inférieur manque malheureusement, ainsi que les os longs, qui auraient été si intéressants à étudier au point de vue de la syphilis.

Pour moi, comme pour un certain nombre de personnes compétentes qui ont bien voulu examiner attentivement cette pièce, nous avons ici un exemple remarquable d'infection syphilitique.

Il est intéressant de retrouver dans l'ancienne Égypte des traces de la syphilis préhistorique, comme nous en avons retrouvé dans la station de Solutré, sur un squelette de femme, examiné jadis par Broca, Virchow, Parrot et Rollet, qui ont été unanimes à conclure que les exostoses que présentent les tibias de ce squelette sont certainement de nature syphilitique.

M. A. LACROIX dépose sur le Bureau un Mémoire intitulé: Étude minéralogique des produits silicatés de l'éruption du Vésuve (avril 1906), conséquences à en tirer à un point de vue général, constituant la première Partie du Tome IX (4° série) des Nouvelles archives du Muséum (p. 1 à 172, Pl. 1 à X)

et dans lequel il a développé une partie de ses observations faites en avril et mai 1906.

Ce travail est spécialement consacré à l'étude de la composition chimique et minéralogique des roches du Vésuve et de celle des roches plus anciennes de la Somma. Plusieurs Chapitres traitent des modifications métamorphiques présentées par les blocs rejetés par l'éruption de 1906 et d'une façon plus générale par ceux des éruptions plus anciennes du même type (1822, 1839, 1850, 1872). Ces observations nouvelles apportent des notions précises sur le mécanisme des phénomènes de contact des magmas éruptifs et des phénomènes d'autopneumatolyse présentés par ceux-ci : elles sont susceptibles de généralisation.

M. E.-L. Bouvier, présentant à l'Académie un exemplaire d'une réimpression anastatique d'un Ouvrage de Latreille, s'exprime en ces termes :

Au moment où la ville de Brives se prépare à glorifier la mémoire de Latreille, il convient de signaler la réédition, en fac-similé anastatique, de l'Ouvrage dans lequel l'illustre entomologiste présenta pour la première fois ses vues sur l'ensemble des animaux articulés. Cet Ouvrage est intitulé: Précis des caractères génériques des Insectes disposés dans un ordre naturel, par le citoyen Latreille. Il fut imprimé à Brives, en l'an V de la République, et valut à son auteur une renommée qui devait encore s'accroître dans la suite. C'est du Précis des caractères génériques des Insectes que date, en Entomologie, « l'ère de Latreille ou du système éclectique », ainsi nommée par Kirby et Spence, en raison des caractères choisis par Latreille pour classer le plus naturellement possible les animaux articulés. A ce point de vue, le Précis fait une sélection heureuse dans les caractères systématiques employés par Linné et par Fabricius, il les combine avec ceux tirés des métamorphoses et arrive ainsi à établir des familles naturelles, ce qui n'avait pas été réalisé jusqu'alors.

Cet Ouvrage renferme le principe des œuvres plus vastes et plus parfaites qui sont l'honneur de Latreille. Il fut toujours très rare et l'on doit féliciter M. Hermann qui l'a réédité en lui conservant sa physionomie primitive. L'exemplaire que j'ai l'honneur de présenter est offert à l'Académie par cet éditeur.

RAPPORTS.

Des empreintes digitales comme procédé d'identification. Rapport présenté par M. Dastre, au nom de la Commission nommée par l'Académie.

Par une Lettre du 6 novembre 1906, M. le Ministre de la Justice invitait l'Académie à « lui faire connaître son sentiment sur le crédit qu'il faut accorder aux méthodes anthropométriques relatives aux empreintes des doigts pour fixer l'identité d'un individu, et sur les moyens de contrôle à établir pour prévenir, dans leur application, les déductions inexactes ». Dans la séance du 12 novembre, l'Académie a désigné une Commission composée de MM. d'Arsonval, Chauveau, Darboux, Dastre et Troost. Celle-ci s'est réunie deux fois, le 3 décembre 1906 et le 18 janvier 1907. Diverses circonstances ont empêché le Rapport de venir en lecture avant la séance de ce jour.

I. Questions à examiner. — Le premier soin de la Commission a été de préciser l'objet de ses études. Qu'est-ce que fixer l'identité d'un individu, selon les termes mêmes de la Lettre ministérielle? Cela peut s'entendre de deux problèmes assez différents qui intéressent, l'un l'instruction criminelle, l'autre la police judiciaire. Dans les deux cas on peut utiliser l'examen des empreintes digitales ou dactyloscopie, et l'on nous demande le degré de certitude de cet emploi :

ro Le premier problème se pose, au magistrat chargé de l'instruction d'un crime, à peu près dans les conditions suivantes : l'assassin a laissé sur une vitre, sur un papier, sur une bouteille, la trace de ses doigts ou de l'un d'eux seulement, le pouce par exemple. C'est une pièce à conviction. Il s'agit de l'utiliser. Le magistrat a devant lui un inculpé : il confronte ses empreintes digitales à celles qui ont été recueillies sur le lieu du crime; s'il y a concordance c'est une présomption que le prévenu est bien l'assassin. Que vaut cette présomption? La conclusion est-elle légitime? Dans quelle mesure l'est-elle, et avec quelles précautions? Quelle est, en un mot, la valeur du dessin digital comme pièce d'identification? Telle est la première question qui se pose à propos de la dactyloscopie : et en pratique, elle se pose assez fréquemment.

2º Il y en a une seconde qui se présente non plus au juge d'instruction et au jury criminel mais au magistrat de police judiciaire, et cette fois

d'une manière habituelle et constante. Tout détenu, en effet, passe au Service anthropométrique; la police judiciaire conserve son signalement et, par exemple, son signalement dactyloscopique. Lors donc qu'un malfaiteur vient à tomber dans les mains de la justice, qu'il dissimule son nom et sa personnalité, il importe de s'assurer s'il n'est point récidiviste, s'il n'a point fourni déjà ses empreintes digitales comme il vient de les fournir à nouveau. On peut supposer qu'il y a là, dans le répertoire du Service d'Identité, parmi des milliers de fiches, celle qui s'applique à cet individu et qui ferait connaître, avec son véritable nom, ses antécédents et son histoire véridique. Comment la trouver? On le pourra si le catalogue des fiches a pu être établi sur les caractères dactyloscopiques, c'est-à-dire si les dessins digitaux se prêtent à une classification systématique, permettant de trouver en quelques minutes, sans incertitude, la fiche qui correspond à telles ou telles empreintes. En est-il ainsi? Quelle est, en un mot, la valeur du dessin digital comme base du catalogue d'identification judiciaire? C'est le second point sur lequel le Ministre souhaite d'être éclairci.

Enfin, on nous demande d'indiquer les moyens de contrôle capables de prévenir les erreurs possibles de la dactyloscopie. Ici la réponse est facile. Il existe six méthodes d'identification, c'est-à-dire six catégories de documents auxquelles on peut recourir en vue de fixer l'identité d'un sujet : la dactyloscopie est l'une d'elles. Si elle donne lieu à quelque hésitation, il faut avoir recours aux cinq autres ou au moins à quelqu'une d'entre elles. C'est une règle de prudence scientifique, qui s'impose ici comme ailleurs et qui commande, aussi sûr que soit jugé un procédé de détermination, d'en contrôler et d'en vérifier le résultat au moyen de tous les autres. Cette obligation scientifique se double d'une obligation morale, lorsqu'il s'agit de décider de l'honneur, de la liberté ou de la vie d'un homme. La puissante présomption fournie par la dactyloscopie ne doit évidemment pas être le seul élément du jugement.

II. Des divers procédés d'identification. — L'anthropométrie judiciaire fait appel à six espèces de documents que l'on doit, autant que possible, contrôler les uns par les autres et qui sont tirés : 1° de la mensuration du corps, de la tête et des membres (méthode anthropométrique proprement dite); 2° de la colorimétrie de l'iris; 3° de la photographie ordinaire; 4° du procédé de diagnose abrégée que l'on appelle le portrait parlé; 5° de la description des particularités individuelles, difformités, tatouages et cicatrices; 6° enfin de la dactyloscopie ou examen des empreintes digitales.

Le Service d'Identité de Paris les utilise tous sans exception. La fiche pari-

sienne est une fiche universelle; elle répond à tous les besoins: elle est complète. A cet égard, le Service parisien possède une supériorité indiscutable sur les Services de la plupart des autres pays. Beaucoup de ceux-ci, en effet, n'utilisent qu'un petit nombre des documents qui viennent d'être énumérés. Les Républiques sud-américaines et l'Inde anglaise emploient le procédé dactyloscopique à l'exclusion de la mensuration anthropométrique de M. Bertillon, de la colorimétrie et de la photographie ordinaire; d'autres États, comme l'Allemagne et l'Autriche, attribuent une égale importance aux mesures anthrop métriques et aux empreintes digitales: d'autres subordonnent celles-ci à celles-là.

Chacune des six méthodes d'identification a son rôle spécial, son champ d'application particulier: chacune répond à quelqu'un des besoins variés de l'investigation judiciaire. Il est clair, avant toute explication, que les procédés les plus précis d'identification, à savoir la mensuration anthropométrique et la dactyloscopie, ne sont applicables qu'après arrestation. Il faut avoir saisi le malfaiteur ou le sujet suspect pour pouvoir mesurer son crâne, son envergure ou sa coudée, pour prendre ses empreintes digitales ou examiner les cicatrices, les tatouages et les autres marques indélébiles qui siègent le plus souvent sur des parties du corps couvertes par les vêtements. Mais, précisément, pour se saisir de l'individu soupçonné, il faut que l'agent le reconnaisse; qu'il en possède le signalement précis vérifiable à distance. C'est à quoi servent surtout la photographie et le portrait parlé.

Il y a un art d'utiliser l'image photographique pour la confrontation et les officiers de police, à Paris surtout, y sont exercés. De même les agents sont exercés à l'application du procédé d'identification à distance qui constitue le portrait parlé. Celui-ci est un signalement. C'est une description physique de l'individu infiniment plus précise et circonstanciée que celle des passeports, des permis de chasse ou des livrets militaires. C'est en quelque sorte une photographie parlée qui peut se télégraphier en un instant dans toutes les directions, aux polices des grandes villes et des ports d'embarquement, et parer ainsi à la fuite et à l'évasion des criminels. Le portrait parlé bertillonien, plus ou moins imité dans tous les Services qui utilisent ce procédé, est une description de l'individu, faite en signes convenus et abréviatifs, de manière à constituer une formule aussi courte que possible. Elle indique la forme du visage, son contour général, les caractères de la bouche, du menton, des sourcils, des paupières, des rides; elle donne surtout une notation exacte des particularités de toute espèce, offertes par deux organes: le nez et l'oreille droite. Il faut, naturellement, que les officiers de police

judiciaire et les magistrats aient été exercés à cette observation pour être mis en état de lire, de rédiger ou d'utiliser correctement les formules du portrait parlé. Des cours professés à la Direction du Service d'Identité ont préparé les agents à remplir convenablement leur rôle.

Ainsi, chaque procédé d'identification a ses indications, offre ses avantages, ses inconvénients, ses limites d'usage. Les directeurs des Services d'Identité judiciaire et les médecins légistes les connaissent bien. Ils savent, par exemple, que la photographie simple est un bon document signalétique, précieux pour la reconnaissance et la filature des criminels, mais qu'elle se prête mal au classement et qu'il serait impossible au magistrat qui aurait devant lui un individu d'en retrouver la photographie parmi les vingt ou trente mille qui composeraient la collection judiciaire. Ils savent encore que la colorimétrie des iris se prête mieux au classement et à la recherche des fiches et que M. A. Bertillon l'a employée avec profit pour l'identification des femmes et des enfants, mais qu'elle offre les inconvénients d'exiger une éducation préalable, de présenter des cas embarrassants, d'être de peu de ressource chez certaines populations où la couleur des yeux ne présente pas la variété qu'elle offre chez les nations européennes. Et ainsi de tous les autres procédés. L'histoire n'en est pas à refaire. Elle est écrite dans des Mémoires spéciaux, dans les Traités de Médecine légale, dans les Recueils d'Anthropologie criminelle. Elle a donné lieu, en particulier en France, de la part de M. Bertillon, puis de la part de l'École médicale lyonnaise dirigée par M. Lacassagne, à une foule de publications critiques dont les auteurs, MM. Coutagne, Florence, Forgeot, Frécon, Locard, Yvert, n'ont laissé aucun point dans l'obscurité.

Il n'appartient pas à la Commission de l'Académie des Sciences de reproduire tout ce qui a été dit, écrit et discuté sur ce sujet. Il lui suffira d'insister sur les deux conclusions les plus générales :

La première c'est que, au point de vue de la vérification de l'identité, les indications les plus décisives sont fournies par les dactylogrammes, d'une part, et, de l'autre, par l'examen des marques indélébiles, traumatiques, pathologiques, tératologiques, naturelles ou volontaires, tatouages et cicatrices.

La seconde, c'est que, au point de vue de la police judiciaire, pour l'établissement du répertoire de la population criminelle, il n'y a que deux procédés en présence, la dactyloscopie, d'une part, la mensuration anthropométrique de M. A. Bertillon, de l'autre. C'est tantôt la mensuration anthropométrique qui est la clef du système de classification; d'autres fois

c'est la dactyloscopie; d'autres fois, enfin, il y a un système dualiste où la division primaire est anthropométrique et les divisions secondaires dactyloscopiques. Nous sommes, à cet égard, dans une période de transition, mais il n'est pas douteux que la marche des événements semble conduire à la substitution progressive de la dactyloscopie à la mensuration bertillonienne.

§ I. — Des empreintes digitales dans l'instruction criminelle.

On vient de voir que les préoccupations qui s'imposent aujourd'hui aux criminalistes, et dont la lettre ministérielle semble un écho, sont de deux ordres. Il s'agit des applications des méthodes d'identification, et particulièrement de la dactyloscopie, d'une part à l'instruction criminelle, d'autre part à la police judiciaire. Ces deux points doivent être examinés isolément.

Les procédés d'identification ont quelquefois un rôle important à remplir dans l'instruction criminelle. Ils ont servi fréquemment à affirmer la culpabilité d'un prévenu d'après la nature des traces qu'il a laissées sur le lieu du crime, sur les objets qu'il a touchés ou sur le corps même de la victime. Ces signes révélateurs, empreintes des doigfs des mains, des ongles et des dents, sont comme autant de stigmates attestant l'auteur du forfait et prévalant contre toute dénégation de sa part. Il a suffi quelquefois d'analyser avec une méthode rigoureuse quelques-unes de ces empreintes, et de les comparer à d'autres, pour établir sans hésitation l'identité d'un coupable ou l'innocence d'un accusé.

Les stigmates les plus précieux pour cet objet sont les empreintes des doigts. L'empreinte du doigt, a-t-on dit, est « la signature de celui qui l'a faite ». On trouve dans les annales judiciaires des exemples remarquables d'assassins découverts et identifiés grâce aux empreintes digitales laissées sur une vitre, sur un papier, sur une bouteille. — Dans un cas célèbre, l'empreinte des doigts sur une vitre de médaillier que l'assassin avait essayé de faire sortir de son châssis en la saisissant, après l'avoir cassée, entre le pouce d'un côté, l'index, le médius et l'annulaire de l'autre, permettait à M. A. Bertillon de fournir, bientôt après, le nom, le portrait et le signalement complet de l'auteur du crime (†). Les tours de force de ce genre dépassent ceux des héros des romans judiciaires, du M. Lecoq de Gaboriau et du Sherlock Holmes de Conan Doyle. Il y en a de tels à l'actif de tous

⁽¹⁾ A. Niceforo, La police et l'enquête judiciaire scientisique, 1907, p. 126.

les bureaux d'identité judiciaire de l'Europe. M. Becker, de Dresde, retrouve un assassin grâce aux empreintes sanglantes laissées sur un poteau de bois; M. Reiss (de Lausanne) décèle un cambrioleur par les traces des doigts laissées sur une masse de mastic de vitrier. Lors du triple assassinat commis le 24 novembre 1906 à Puyoo, dans les Basses-Pyrénées, les magistrats trouvent trois verres et deux bouteilles entamées sur lesquels sont imprimées des traces de doigts. Le dessin reproduit exactement les empreintes du prévenu : M. A. Bertillon affirme la concordance. L'accusé nie énergiquement; l'avocat soulève des doutes; le jury condamne.

Ne peut-il pas y avoir d'erreur? Est-on fondé à affirmer l'absolue spécificité des empreintes digitales? Ne peut-il pas exister plusieurs sujets dont les dessins digitaux soient les mêmes? C'est la question qui nous est posée et à laquelle nous devons répondre en nous fondant sur l'état présent des constatations scientifiques.

Déjà, à la vérité, un sentiment très général nous incline à préjuger le résultat. L'identité absolue nous apparaît comme une conception de l'esprit excluant toute réalisation pratique. Comme il ne semble pas y avoir dans la nature deux objets rigoureusement identiques; comme il serait impossible de trouver deux feuilles d'arbre exactement superposables dans tous leurs détails, contours et nervures; ainsi, on est porté à croire que les dessins complexes et délicats formés par les lignes papillaires aux extrémités des doigts doivent avoir pour chaque individu un caractère spécifique et personnel. Mais c'est seulement une étude approfondie et méthodique qui peut décider ce point et transformer le préjugé en vérité certaine.

Les premiers documents pour cette étude remontent fort loin. De temps immémorial les empreintes digitales ont servi de sceau chez certains peuples de l'Extrême-Orient. La pratique de l'apposition du pouce sur un contrat ou une charte écrite, sur un sceau de cire ou de laque molle, a été signalée à Siam et au Cambodge par M. J. Harmand, autrefois consul à Bangkok et ambassadeur honoraire. En Chine, d'après Galton, le même cérémonial constituerait un geste symbolique plutôt qu'une véritable signature. M. A. Niceforo, professeur aux Universités de Lausanne et de Naples, a rapporté quelques exemples de l'usage qui a été fait des empreintes digitales avant qu'elles fussent utilisées par les services d'identité judiciaire. J.-W. Herschell, haut fonctionnaire de l'administration civile anglaise au Bengale, vers le milieu du xix siècle, a systématiquement employé pendant près de 40 années l'empreinte du pouce comme un sceau destiné à authentifier les actes publics, trop souvent sujets à être falsifiés. Ailleurs,

dans l'Amérique du Sud, des directeurs de banques, pour se protéger contre les faux mandats, ont ajouté à leur signature l'empreinte d'un de

leurs doigts.

L'étude scientifique et méthodique des dessins digitaux a été inaugurée en 1888 par un savant anglais, Francis Galton, qui avait eu connaissance de la pratique de J.-W. Herschell. Ses deux Mémoires, qui ont paru de 1889 à 1891, sont devenus le point de départ des applications judiciaires de la dactyloscopie: ils contenaient à la fois une analyse et une classification (d'ailleurs un peu compliquée) des empreintes digitales. En France, M. Féré simplifia la notation de Galton; M. Testut modifia dans le même sens sa classification. Un travail du même genre a été accompli en Angleterre par M. E.-K. Henry en 1901; en Allemagne par Windt et Kodicek en 1904; en Indo-Chine par M. Pottecher; à La Plata par Juan Vucetich (1903-1904). De là autant de systèmes de classification qui sont devenus les bases respectives des répertoires dactyloscopiques en usage dans les

différents pays.

Rien n'est plus facile que de recueillir les empreintes digitales, c'està-dire d'obtenir les dactylogrammes. On applique le doigt (préalablement lavé) sur une plaque de zinc recouverte au rouleau d'une mince couche d'encre d'imprimerie, et on le reporte ensuite sur le papier en le roulant avec précaution d'un côté à l'autre (empreinte roulée). On peut procéder d'autre façon en appuyant légèrement la pulpe digitale sur un papier ou un verre enfumés, et en fixant ensuite au vernis le dactylogramme ainsi obtenu. Un fait extrêmement intéressant, et encore peu connu en dehors des médecins légistes, a été découvert en 1891 par M. le Dr Forgeot. Cet observateur a constaté que toutes les surfaces, et le papier surtout, conservent en quelque sorte, à l'état latent, la trace des doigts, même propres, qui s'y sont posés. Il faut seulement révéler ces traces imperceptibles dues, ainsi que l'a montré M. Aubert, à un dépôt extrêmement léger et invisible de la matière grasse (sudorates) ou des sels contenus dans la sueur qui subsiste aux orifices des glandes sudoripares, orifices dont la disposition reproduit la figure même des dessins papillaires digitaux. La révélation de ces empreintes latentes peut se faire en étalant sur le papier touché une teinte plate d'encre et en lavant ensuite. D'autres révélateurs ont été proposés par M. Coulier, par M. Poitevin, par M. Florence. Ils ont pour effet de faire surgir sur une surface, nette en apparence, l'empreinte inattendue qui accuse le contact, parfois très ancien, d'une main humaine.

Les anatomistes du xvue siècle, Malpighi, Ruysch, Albinus, avaient remarqué les spires et les tourbillons papillaires qui ornent la pulpe des doigts chez l'homme. Ils reconnurent l'existence de dessins plus ou moins analogues, à la pulpe des orteils, à la paume des mains, à la plante des pieds, sous la lame cornée des ongles, sur les organes génitaux et en diverses autres régions du corps. Les dispositions du même genre se retrouvèrent chez les animaux : aux lèvres et aux narines des mammifères, sous le pied du bœuf et aussi chez les oiseaux. Mais nulle part ces dessins n'offrent la régularité, la finesse et la richesse qu'ils présentent sur les phalanges des doigts chez l'homme.

Les anciens anatomistes se contentèrent d'admirer ces sortes de filigranes déliés, ces courbes parallèles ou confluentes, en arceaux, en amandes, en raquettes, en spirales, en ovales, en cercles concentriques : ils ne cherchèrent point, ayant mieux à faire, à les classer, à les grouper, en un mot à trouver la clef de leur diversité graphique. Il faut arriver pour cela au xixe siècle. Le célèbre anatomiste de Breslau, Purkinje, en 1823, décrivit les dessins les plus ordinaires et en montra l'intérêt. Sous la direction de Gratiolet, Alix en 1868 en examina les figures et les dispositions d'une manière comparative chez l'homme et chez les singes. Mais, comme nous l'avons dit, c'est Francis Galton qui, de 1888 à 1891 dans son petit laboratoire de South Kensington, en reprit l'étude méthodique et arriva à les classer et à les rendre utilisables. Il rangea, d'après leur forme générale, ces figures, ces dactylogrammes, ceux du pouce, par exemple, dans 41 types, qui pouvaient se subdiviser ensuite d'après les particularités de chaque type. Le nombre de ces types fondamentaux a été réduit à 10 par Testut, à 8 par Pottecher, à 4 par J. Vucetich, à 2 par E.-R. Henry, chef du Service de Londres, par Windt, chef de la police de Vienne, et Kodicek. Celui de ces systèmes qui paraît le plus simple est celui de Juan Vucetich : il est en usage dans la République argentine; il est très analogue à celui qu'a adopté M. A. Bertillon. Il distingue, dans les lignes directrices, quatre catégories de formes : l'arc, la boucle interne (tournée du côté interne ou cubital de la main), la boucle externe (tournée du côté externe), le verticille ou spirale, désignées respectivement par les lettres A, I, E, V, lorsqu'il s'agit du pouce et par les chiffres 1, 2, 3, 4, lorsqu'il s'agit des autres doigts. La formule A.2431 exprimerait par exemple qu'il y a un arc au pouce, une boucle interne à l'index, un verticille au médius, une boucle externe à l'annulaire, un arc enfin à l'auriculaire. Avec les deux mains, cette notation comporte un nombre considérable de combinaisons réalisables (1048576). Ainsi,

sans entrer dans l'étude détaillée de chaque empreinte et en s'en tenant simplement à la forme générale en arc, en boucle et en spirale pour chaque doigt, forme très facile à reconnaître, on peut créer un répertoire de plus

d'un million (410) de fiches différentes.

Si l'on veut analyser chaque empreinte, la diversité s'accroîtra encore. Il y a lieu, en effet, de distinguer, dans chacun de ces dessins, une foule de particularités qui peuvent être utilisées pour la différenciation. On discerne dans chaque dactylogramme : une ou deux petites figures triangulaires (triangles d'intersection ou deltas); des tignes directrices qui sont précisément les lignes papillaires partant des deltas. On peut noter aussi un point central. En réunissant le point central au delta on a une ligne qui coupe les lignes papillaires, dont on peut compter ainsi le nombre. Il y a enfin, sur le trajet de chacune de ces lignes papillaires, des points caractéristiques qui sont les points où naît chacune, où elle se bifurque, où elle se dédouble en anneau, où elle se débite en points. Enfin, il y a aussi des anomalies et des particularités accidentelles.

L'examen attentif d'une empreinte donnée (et il y en a 10 pour chaque fiche, pour chaque individu) montre que l'on y rencontre ainsi un nombre de caractères qui varie, en moyenne, de 27 à 55 et au delà. Il en résulte un nombre de déterminations ou de signalements dactylographiques théoriquement illimité et qui pourrait suffire à une population supérieure à celle

qui couvre actuellement la surface du globe.

On a appris, en résumé, par ces patientes études que les dessins qui ornent les pulpes digitales, et dont on obtient si facilement des reproductions ou dactylogrammes, sont assez variés dans leurs détails pour fournir matière à une infinité de distinctions et se prêter à un classement. Et c'est là la seconde question que nous aurons à examiner dans un moment. Le point qui doit retenir notre attention en ce moment est relatif à l'usage d'une ou plusieurs empreintes comme pièces d'identification pour l'instruction criminelle.

Il est clair qu'en voyant se multiplier le nombre des particularités distinctives des dactylogrammes, nous voyons diminuer du coup la chance de confusions pouvant s'établir entre les signalements dactylographiques. Si l'on suppute les chances de ces confusions et si l'on veut les exprimer par des nombres, on voit combien faibles et négligeables elles seront à mesure que l'on examinera les empreintes d'un plus grand nombre de doigts, et dans chacune des empreintes un plus grand nombre de particularités. L'identité de plusieurs empreintes chez deux individus différents n'a donc,

contrairement à ce qui a été dit, aucun fondement mathématique. Reste la question de fait.

La disposition des lignes papillaires se lie intimement à la structure de la peau et participe ainsi aux caractères de permanence et de fixité de cette partie de l'organisme. Beaucoup de traits signalétiques du visage et du corps varient au cours de l'existence, et, par exemple, ceux qui tiennent à la saillie des parties molles, au développement et aux relations réciproques du système osseux, la saillie du nez, la couleur des cheveux, etc. Le dessin des lignes papillaires n'appartient pas à cette catégorie de traits variables et transitoires : il apparaît avant la naissance dès que le derme se constitue; il résiste à tous les accidents qui atteignent l'épiderme, brûlure, vésication, etc.; il persiste après la mort jusqu'à la désorganisation de la peau. C'est donc un caractère précoce et permanent, c'est-à-dire profondément inscrit dans l'organisation individuelle.

C'est là ce que nous ont appris les anatomistes, anciens et récents. Nous avons dit qu'ils ne s'étaient point préoccupés, jusqu'à Purkinje, en 1823, à décrire minutieusement les filigranes plus ou moins élégants, elliptiques, paraboliques, en fronde ou en boucle des lignes papillaires. Ils avaient mieux à faire, pour leur temps. Ils avaient à reconnaître à quelle particularité de structure était dû cet aspect si spécial de la peau de certaines régions qui sont celles où précisément le sens tactile localisé dans les éminences papillaires acquiert sa plus grande acuité. Il fallait connaître tout ce qui est relatif à ces papilles, à leurs rapports avec les vaisseaux sanguins et avec les nerfs, à leur nombre, à leur taille, à leur distribution, à leurs relations avec les orifices des glandes sudoripares, à toute leur anatomie, en un mot. Toutes ces connaissances, qui forment, en quelque sorte, la base scientifique de la dactyloscopie, ont été acquises par les travaux des anatomistes et c'est par là que la dactyloscopie rentre, peut-on dire, dans le cadre des Sciences représentées dans notre Académie.

De tout ce travail il ne convient de rappeler que les résultats qui se rattachent directement au problème de la spécificité et de la permanence des lignes papillaires.

La peau humaine, même chez les personnes où elle semble le plus unie, est en réalité très inégale : le grossissement de la loupe y révèle des reliefs et des creux, des mamelons isolés ou réunis qui répondent, au-dessous de la couche épidermique, à des saillies du derme (saillies papillaires). Lorsque après la mort, dans les parties humides, l'épiderme se sépare du derme, ces saillies papillaires apparaissent plus nettes, plus évidentes, plus mar-

quées, parce que le relief n'est plus atténué par ce que l'on pourrait appeler le dépôt ou l'alluvion épidermique. Cette organisation du derme, traduite à la surface de la peau par les saillies correspondantes de l'épiderme, est achevée au sixième mois de la vie intra-utérine: elle ne subira plus de changement au cours de l'existence: la peau s'étendra en restant semblable à elle-même et tout ce qui est relatif à la distribution des nerfs et des vaisseaux dans les excroissances du derme, c'est-à-dire dans les papilles sanguines ou nerveuses, est dès lors acquis une fois pour toutes.

Dans la plupart des régions, la distribution irrégulière et compliquée des papilles ne se prête point à une utile description. Mais, dans certaines parties du corps, ce désordre apparent fait place à un arrangement systématique. Aux pieds, aux mains, et particulièrement à l'extrémité des doigts, la disposition réciproque des saillies et des dépressions se régularise; les éminences papillaires s'ordonnent; couplées par deux, elles forment une chaîne; elles s'alignent en séries continues (crêtes papillaires) qui dessinent, à la surface de la peau, les courbes élégantes que l'on connaît. Ces lignes papillaires s'assemblent parallèlement les unes aux autres, laissant entre elles des sillons (sillons interpapillaires) qui en reproduisent, conséquemment, les figures. C'est vers le sommet de la crête papillaire, au milieu du col peu profond qui sépare les pics accouplés, que viennent déboucher les conduits sudoripares, comme autant de cheminées volcaniques amenant le liquide des profondeurs : de telle sorte que la ligne des cratères sudoripares reproduit, elle aussi, le dessin papillaire et que le doigt humide donne une image digitale identique à l'estampage, à l'intaille, à l'empreinte, ou à l'impression que l'on obtient par d'autres moyens, par l'application sur une masse molle, par la pression après encrage sur une surface polie. Tous ces dactylogrammes représentent également l'ornementation des pulpes digitales : ils constituent le matériel de la dactyloscopie.

Il est permis d'affirmer, d'après cela, que les dessins digitaux sont tout autre chose qu'une particularité de structure superficielle, accidentelle, capricieuse. Les dactylogrammes sont, de par l'anatomie, spécifiques et individuels, formant chez chaque sujet, pour l'ensemble des doigts et pour chacun d'eux, un dessin qui est propre à l'individu, qui lui est particulier et possède une valeur signalétique incontestable.

L'expérience a vérifié ces déductions anatomiques. Elle a confirmé la stabilité, l'immuabilité des lignes papillaires au cours de l'existence. J.-W. Herschell a comparé, à 28 années d'intervalle, les empreintes digitales de son pouce droit : elles concordaient parfaitement. A plusieurs reprises,

le même observateur a recueilli, à différents âges, les empreintes du même doigt (index) d'un même sujet, de l'enfance à l'adolescence, de la maturité à la vieillesse. F. Galton a soumis à un examen spécial ces dactylogrammes d'Herschell pour huit individus : il en a établi la concordance non seulement au point de vue de la forme générale, mais des plus petites particularités (telles que confluences, bifurcations, points), au nombre de 37, en moyenne, pour chaque empreinte. R. Forgeot et d'autres observateurs ont fait des constatations analogues : aucun n'en a fait de contraires. On a pu trouver (Marius Tissot, d'Annecy) des changements, au cours des années, dans la disposition de ce que l'on appelle les *lignes de la main*, qui sont l'objet de l'attention particulière des chiromanciens et qui représentent des plis musculaires déterminés par les mouvements de la main; on n'en a point trouvé dans les lignes papillaires qui nous occupent ici et qui ont une tout autre origine. Toutes les observations établissent que le dessin digital, déjà complètement développé au sixième mois de la gestation, demeure immuable : il croît, à la vérité, parallèlement au reste de l'organisme, mais il ne subit, avec la croissance, qu'une sorte d'agrandissement qui laisse la figure semblable à elle-même, et qui ne fait qu'espacer les lignes d'abord plus pressées : leurs détails, leurs directions, leurs ramifications, leurs confluences, leurs interruptions sont immuables.

Les traumatismes, les brûlures, lorsqu'elles sont profondes, peuvent détruire, avec une partie du derme, les papilles correspondantes, elles n'en changent point la figure. A. Yvert cite le cas d'un récidiviste qui, pour éviter l'épreuve dactyloscopique qui devait le faire reconnaître, n'hésita point à tremper ses mains dans l'eau bouillante. Après guérison on retrouva ses empreintes digitales telles qu'auparavant. Le Dr Locard s'est brûlé de même avec le fer rouge, l'huile chaude : la pellicule qui couvre la phlyctène conserve le dessin primitif dont elle constitue un véritable estampage : le derme sous-jacent, à ce moment et après guérison, reproduit le même dessin.

Le caractère individuel du dactylogramme ne ressort pas moins clairement de toutes les observations faites jusqu'à ce jour. Et elles sont nombreuses, puisque les empreintes digitales sont utilisées comme signalement depuis l'Inde anglaise jusqu'à la République Argentine en passant par l'Egypte, l'Angleterre et le Brésil. Pour l'Indo-Chine seulement il y avait à Saïgon, en 1904, 120000 fiches d'individus différenciés uniquement par leurs dessins digitaux; en Egypte, les fellahin, domestiques femmes et prostituées, ont une carte d'identité avec empreintes digitales qui suffit à dépister

toute tentative de substitution. La pratique, après la théorie, montre donc que chaque personne possède une individualité dactyloscopique et que son signalement est contenu dans la formule autographique qui exprime la dispo-

sition de ses lignes papillaires.

Les sujets mêmes chez qui l'on pourrait s'attendre à trouver une très grande ressemblance des empreintes digitales trompent cette attente. M. Forgeot s'est assuré que les empreintes diffèrent chez les diffèrents membres d'une famille; même dans le cas d'alliances consanguines rapprochées, les dessins papillaires depuis les grands parents jusqu'aux petits enfants sont aussi dissemblables qu'entre étrangers. Et cette observation tranche, en même temps, et par la négative, la question de transmission héréditaire.

L'empreinte digitale est donc une sorte de signature corporelle dont la falsification n'est pas à craindre. C'est la conclusion qui se dégage de tout ce qui précède: aucune voix ne la conteste; aucune publication scientifique, à notre connaissance, ne l'a contredite. L'Académie peut donc, en réponse à la première question posée par M. le Ministre de la Justice, l'assurer de la valeur signalétique des empreintes digitales et exprimer son sentiment dans les termes mêmes qu'employait, dès 1893, M. Alphonse Bertillon dans ses *Instructions signalétiques*: « Je ne conteste pas que les arabesques filigranées que présente l'épiderme de la face antérieure du pouce ne soient, à la fois, fixes chez le même sujet et extraordinairement variables d'un sujet à un autre, et que chaque individu ne possède là une espèce de sceau originel et bien personnel. »

§ 11. — Du rôle de la Dactyloscopie en police judiciaire.

Le haut caractère de spécificité et de stabilité des empreintes digitales en fait, comme on vient de le voir, une pièce à conviction extrêmement précieuse en instruction criminelle pour contribuer à établir l'identité d'un criminel. Il s'agit maintenant du second problème, à savoir : de la valeur de ces empreintes comme base d'un classement de la population délinquante. La valeur signalétique d'un caractère n'entraîne pas nécessairement sa valeur classificatrice : une photographie, une marque indélébile peuvent être de bons signes de reconnaissance; elles ne se prêtent pas à la formation d'un répertoire.

La seconde question, connexe à la première, ne se confond donc pas avec elle et doit être l'objet d'un examen particulier.

Il existe dans tous les pays policés, en Europe, en Amérique, en Égypte, dans les Indes, en Indo-Chine, un Service d'Identification judiciaire. C'est un instrument indispensable aux mains de la magistrature et de la police. La société, pour lutter contre l'armée du désordre, a besoin de tenir registre de tous les individus qui la composent, de tous ceux qui s'y engagent chaque jour et qu'une première condamnation désigne pour des récidives futures. Il faut que la police puisse les surveiller, les suivre dans leurs pérégrinations, les reconnaître sous les grimages et les travestissements qu'ils adoptent, et leur restituer leur personnalité réelle et leur état civil véritable en dépit de leurs dénégations. Il devient donc nécessaire de posséder un système de fiches contenant la description de tous les individus ayant eu maille à partir avec la Justice. Ce catalogue doit être organisé de telle façon que le magistrat de police puisse sûrement, facilement et rapidement identifier (cito, tuto et jucunde) chaque prévenu, c'est-à-dire retrouver, parmi des milliers d'autres, la fiche qui le concerne et, par elle, reconstituer son état civil et son casier judiciaire.

Le problème à résoudre n'est pas sans analogie avec celui qui se pose au naturaliste classificateur. Celui-ci doit trouver dans l'organisation des animaux ou des plantes des moyens de distinguer chaque espèce au milieu de toutes les autres. Une classification artificielle, un Systema Naturæ ou un Genera Plantarum, est un système d'identification: la diagnose d'une espèce une sorte de fiche signalétique. Il ne faut donc point s'étonner que ce soient des naturalistes, des anthropologistes, qui aient posé les principes de l'identification judiciaire: c'est Alphonse Bertillon exécutant ses mensurations, dès 1882, dans le premier bureau anthropométrique; c'est Francis Galton instituant, 7 ans plus tard, dans son laboratoire de South Kensington, la méthode dactyloscopique.

L'initiative, en cet ordre de choses, appartient donc à Alphonse Bertillon. Et il convient doublement de lui en faire honneur, car il a à la fois inventé de toutes pièces cette sorte de Genera Sceleratorum et il a présidé à sa mise en pratique. Le bureau qui fonctionnait officieusement depuis 1882, avec des résultats excellents, devint en 1888 le Service officiel de l'Anthropométrie judiciaire. L'exemple fut imité successivement dans les autres pays. La plupart adoptèrent purement et simplement la méthode Bertillon. C'est un système très complet, qui utilise toutes les catégories de documents : mesures métriques, couleur de l'iris, portrait photographique, signes particuliers, tatouages et cicatrices; et enfin les empreintes digitales. Mais la dactyloscopie postérieurement introduite n'y remplit qu'un office secon-

daire, celui d'un élément de contrôle. Le rôle principal appartient à la mensuration anthropométrique. Celle-ci est la clef du système, l'élément du classement. C'est d'après les mesures du corps, de la tête et des membres que les siches sont groupées et classées et qu'est organisé ce vaste répertoire

de la population délinquante.

Aucune objection grave d'ordre scientifique ne peut être adressée à ce système : il offre le maximum de sécurité et de garantie contre l'erreur. Les reproches dont il a été l'objet et qui ont arrêté sa diffusion universelle et amené dans quelques cas sa rétrogradation sont d'un autre ordre : ils visent des défauts de simplicité, de commodité, de généralité, de célérité : ils sont tirés de la nécessité d'un personnel instruit et nombreux pour l'appliquer, de l'étendue des dépenses qu'il exige et qui sont la rançon de ses qualités. Tel qu'il est il fonctionne en France, en Russie, en Belgique, en Suisse, en Roumanie, en Espagne et au Mexique.

Dans l'autre moitié du monde, règne la méthode des empreintes digitales. Au système anthropométrique Bertillon s'oppose le système dactyloscopique Galton. Ici, la considération des empreintes digitales fournit le principe du classement; au lieu de servir simplement d'élément de contrôle, elle est la clef du système. On peut dire qu'elle est quelquefois tout le système, car tout autre document anthropométrique ou colorimétrique est négligé. La fiche d'identité ne comporte guère d'autres renseignements que ceux qui sont tirés de l'examen des lignes papillaires des doigts. Sur cette base est constitué le Service d'Identification criminelle dans une partie de l'Italie (Turin), en Angleterre, en Égypte, dans les Indes anglaises, dans la République Argentine, le Brésil, l'Uruguay et le Chili.

Ensin, dans un petit nombre de pays, on a adopté un système intermédiaire. Le document dactyloscopique est employé pour le classement des fiches, concurrenment avec la mensuration anthropométrique. C'est le cas

pour l'Allemagne, pour l'Autriche et pour le Portugal.

Ce ne sont point, nous le répétons, des considérations purement scientifiques qui sont intervenues dans ce choix. Ce n'est pas le souci d'une certitude plus assurée ou d'une perfection plus grande qui a décidé les magistrats de police à adopter ici la mensuration du corps, là l'examen des empreintes, comme élément fondamental du classement, c'est-à-dire comme clef de voûte du système. Nous avons dit qu'il y avait d'autres raisons tirées de la simplicité, de la commodité, des conditions économiques; il en faut ajouter une dernière qui est tirée à l'état de fait. Car le système parisien, le système Bertillon, était déjà constitué et fonctionnait pleinement depuis plus de

10 ans lorsque la dactyloscopie a fait son apparition. Les pays qui avaient déjà organisé leur service d'identification, établi un répertoire de plusieurs milliers de fiches, avec des cadres de classification très satisfaisants, ne pouvaient songer à faire table rase de toute cette organisation. Tout au moins, avant de bouleverser ce catalogue, aurait-il fallu attendre que la génération de criminels ait disparu, dont les fiches ne portaient pas encore de documents dactyloscopiques. Disons enfin que si, quelque jour, la dactyloscopie doit rendre inutiles les mensurations anthropométriques du corps, de la tête et des membres, les anthropologistes verront avec regret disparaître une mine précieuse de documents utiles à l'histoire de l'homme physique.

Le débat se concentre, au point de vue scientifique, sur la valeur de classification des mensurations anthropométriques d'une part et des empreintes digitales d'autre part. Définissons l'un et l'autre procédé.

L'anthropomètrie bertillonienne consiste à mesurer avec toute la précision possible les onze éléments du corps que voici : la longueur de la tête, la largeur, le diamètre bizygomatique (entre les pommettes), la hauteur de l'oreille droite, la longueur du pied gauche, celles du médius gauche et de l'auriculaire gauche, la coudée gauche; enfin, la taille, le buste (taille du sujet assis) et la grande envergure.

La colorimétrie de l'iris fournit un document qui vient s'ajouter à la mensuration anthropométrique. Le procédé consiste à apprécier la couleur de l'iris d'après une gâmme de teintes dont l'agent a le modèle devant lui et à la noter en chiffres correspondant à ces différents types.

L'usage des mensurations anthropométriques comme éléments d'identification suppose qu'elles restent constantes. Et cette supposition ne peut valoir naturellement que pour la période de la vie où la croissance est achevée et où le sujet a atteint son plein développement. Les longueurs de ces parties sont en effet réputées invariables pendant l'âge mûr et la vieillesse. Cela est sensiblement exact pour la plupart d'entre elles, mais contestable pour d'autres, par exemple, pour la taille et pour les diamètres craniens. Les yariations des parties molles, l'amaigrissement, par exemple, introduisent aussi des changements appréciables (elles peuvent aller jusqu'à 1 cm) dans la mensuration du diamètre bizygomatique.

Sous le bénéfice de ces réserves, il n'est pas moins vrai de dire que le système convenablement appliqué, par des agents habiles et exercés, conduit assez sùrement à l'identification des adultes. Les erreurs de mesure ont été notées, et l'application du procédé comporte une table de tolérances

que les agents exercés ne doivent pas enfreindre. Les erreurs sur la taille ne doivent pas dépasser 7^{mm}; sur la grande envergure 10^{mm}; sur le pied et l'avant-bras 1^{mm}, 5; sur les diamètres craniens, 0^{mm}, 5. Toutefois avec des agents moins intelligents ou moins bien préparés les écarts sortent de cette marge de tolérance. Divers observateurs, Carresco, Quesada, S. Ottolenghi, ont signalé des erreurs beaucoup plus considérables commises par des employés commissionnés. Et c'est là l'une des raisons au moins qui ont amené divers services étrangers, entre autres le service militaire des États-Unis, à renoncer aux mensurations anthropométriques.

Au résumé, ces mensurations varient avec l'âge du sujet surtout chez les jeunes gens, et aussi avec le degré d'habileté professionnelle du mensurateur. La plupart, à la vérité, sont assez aisées à exécuter chez les hommes, mais quelques-unes sont difficiles à obtenir chez les femmes; par exemple, celles des diamètres craniens, à cause de l'embarras ou des incertitudes créés par la masse de la chevelure.

Ces défauts de la mensuration bertillonienne, rachetés d'ailleurs par des facilités merveilleuses, ont été signalés depuis longtemps. Tous ces points ont été examinés et débattus dans des recueils spéciaux, dans les Archives d'Anthropologie criminelle, dans les Ouvrages de Médecine légale; et ces questions fournissent la matière de l'enseignement particulier des chaires de Médecine légale dans les Facultés de médecine ou dans quelques Universités étrangères. Il semble que c'est à cette porte que M. le Ministre de la Justice aurait pu frapper avec plus de profit qu'en s'adressant à l'Académie des Sciences, s'il avait voulu une étude comparée sur la commodité, la sûreté, les avantages et les inconvénients des méthodes d'identification en usage.

En résumé, la mensuration anthropométrique ne fournit point de renseignements utilisables chez les sujets trop jeunes qui, cependant, seraient les plus intéressants à identifier en vue des récidives futures. Au-dessous de 18 ans le procédé est inapplicable. Tout change, en effet, dans le corps humain entre l'enfance et l'âge mûr : le poids, la taille, la longueur des os, les diamètres du crâne. De 18 à 21 ans, il y a encore des modifications notables; il y en a même d'appréciables entre 21 et 25 ans. Dans tous ces cas, la mensuration anthropométrique de A. Bertillon peut être mise en défaut. Chez les femmes, l'application du système présente aussi des difficultés et introduit des erreurs. « Enfin, comme l'a dit M. Locard, la fiche anthropométrique a l'inconvénient d'être longue à établir (à moins de recourir à un personnel nombreux), d'être longue à copier, d'exiger un matériel très complexe, un local spécial et un personnel particulièrement instruit. »

Les imperfections relatives d'un système qui a été très admiré à ses débuts, qui a rendu des services excellents et qui, entre des mains habiles, a compté des succès merveilleux, sont aujourd'hui soulignées par les partisans du nouveau système dactyloscopique.

La considération des empreintes digitales conduit à des méthodes de classification qui n'ont point ces inconvénients. Le nombre de ces dessins (dix pour les deux mains), les variétés de leurs formes, la multiplicité des particularités qu'ils présentent, permettent des divisions et des subdivisions nombreuses. Toutefois, la première méthode de classification, celle de Galton, était d'un maniement délicat et compliqué. Elle comportait quarante et un types créés plutôt dans le but d'analyser les empreintes que de classer des fiches d'identification.

Le nombre de ces formes de départ a été successivement réduit à dix, puis à six, puis à quatre. M. E.-K. Henry, chef de la Commission de police métropolitaine à Londres, a proposé un système de notation et d'enregistrement qui permet de distribuer les fiches de chaque sujet. Ce système fonctionne à Londres et dans le Royaume-Uni. Il vient d'être introduit à Vienne. Toutefois il est beaucoup plus compliqué et moins aisé à pratiquer que celui qui est en usage à Saïgon. Dans l'Indo-Chine il ne fut pas possible d'appliquer la méthode de M. Bertillon : les Chinois protestaient contre la mensuration anthropométrique; ils acceptèrent la dactyloscopie. M. Pottecher, en 1897, créa une méthode d'utilisation des empreintes digitales, fondée sur la considération de huit formes typiques; nous n'avons pas à l'exposer ici; il est seulement permis de dire qu'au point de vue de la simplicité, il constituait un progrès sensible sur celui de Henry.

Mais le progrès définitif semble avoir été réalisé par M. Vucetich, chef du Service d'identification de la République Argentine. Nous avons dit que cet observateur considérait seulement quatre formes très faciles à distinguer et dans chacun des dessins digitaux six espèces de particularités ou points caractéristiques. La division primaire en série est formée par les dessins de la main droite; les divisions secondaires ou sections par ceux de la main gauche. La première subdivision dans la série est déterminée par le pouce (les suivantes par les autres doigts, dans leur ordre de succession, de l'index à l'auriculaire).

Les groupes secondaires se forment aussi facilement et, en fin de compte, le système présente une simplicité, une commodité, une facilité d'emploi qui le recommandent dès à présent à l'adoption de tous les pays qui ont

accueilli le principe dactyloscopique. Une notation, un numérotage extrêmement ingénieux permettent ici de faire servir les empreintes digitales à l'identification judiciaire. En résumé, le système dactyloscopique comporte une systématisation suffisamment claire pour être parfaitement pratique.

Dans tous les pays qui l'ont adopté, il a montré sa supériorité sur la méthode anthropométrique d'abord subordonné à celle-ci, puis employé concurremment, il l'a bientôt détrônée. C'est ce qui est arrivé dans l'Inde anglaise, au Brésil et c'est ce qui est en train de se produire en Autriche.

Il n'est pas sujet aux objections adressées au système anthropométrique; il s'applique à tout âge. Des à présent beaucoup de criminologistes pensent qu'il pourrait utilement servir de base à l'établissement d'une fiiche internati nale dont feraient usage les Polices de tous les États civilisés pour la recherche des criminels.

Conclusions. — I. Les empreintes digitales considérées chez un même individu sont immuables depuis le plus bas âge jusqu'à la vieillesse la plus avancée.

Elles diffèrent d'un doigt à l'autre, d'un individu à l'autre. La concordance des empreintes digitales des dix doigts, examinées dans leur forme générale et dans les six espèces de particularités que l'on y distingue, constituerait une presque certitude d'identité. La chance d'erreur serait au-dessous de 1 sur 64 milliards.

La concordance des empreintes de plusieurs doigts ou même d'un seul constitue encore une présomption d'identité, extrêmement forte (¹). La valeur signalétique de l'empreinte digitale est au moins égale à celle de tout autre ensemble de caractères physiques,

II. La considération des empreintes digitales (dactyloscopie) suffit à l'établissement d'un catalogue méthodique d'identification. Les trois opérations qui concourent à la fixation d'identité et qui consistent à établir la fiche, à la classer et à la retrouver sont particulièrement facilitées dans le procédé dactyloscopique de Vucetich.

Le système dactyloscopique a, sur tout autre, l'avantage d'être applicable aux individus de tout âge, aux enfants, aux jeunes gens, aux adultes et, par conséquent, aux délinquants juvéniles, à la population des colonies

⁽¹⁾ Il importe d'ajouter, pour exprimer le sentiment de l'Académie, qu'en cet ordre de matières le devoir du Magistrat est de corroborer la présomption, si forte soit-elle, par tous les moyens de contrôle qu'il est possible de mettre en œuvre.

pénitentiaires comme aux récidivistes adultes. Il est le moins coûteux. Son fonctionnement n'exige point un personnel nombreux et long à dresser.

Il tend chaque jour davantage à se substituer à la mensuration anthropométrique.

Il peut être recommandé pour l'établissement d'une fiche internationale, dont feraient usage les polices de tous les États civilisés pour la recherche commune des criminels.

CORRESPONDANCE.

M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, l'Ouvrage suivant :

L'évolution des forces, par M. Gustave Le Bon. (Présenté par M. H. Poincaré.)

GÉOMÉTRIE INFINITÉSIMALE. — Courbes algébriques à torsion constante.

Note de M. Eugène Fabry.

Une courbe algébrique à torsion constante se déduit de trois polynomes h, k, l, tels que les résidus de $\frac{kh'-hk'}{h^2+k^2+l^2}$ ét des fractions symétriques soient tous nuls. M. Darboux a donné (Comptes rendus, 13 mars 1905) une méthode qui conduit à des solutions imaginaires particulières et, par suite, à des surfaces réelles applicables sur le paraboloïde de révolution. On peut, par une méthode analogue, obtenir des solutions beaucoup plus générales, réelles ou imaginaires.

Le polynome $h^2 + k^2 + l^2$ ne doit avoir aucune racine simple, ni triple (*Comptes rendus*, 23 novembre 1896). Supposons toutes ses racines d'ordre pair. On peut alors poser

$$h^2 + k^3 + l^2 = P^2$$
, $\begin{cases} h + ki = AB, \\ h - ki = CD; \end{cases}$ $\begin{cases} P + l = AD, \\ P - l = BC; \end{cases}$

A et C étant deux polynomes premiers entre eux, ainsi que B et D. Les fractions

$$\frac{AB(AD)'-AD(AB)'}{P^2}, \qquad \frac{CB(CD)'-CD(CB)'}{P^2}, \qquad \frac{AB(CD)'-CD(AB)'}{P^2}$$

doivent avoir leurs résidus nuls. Une racine simple de P doit annuler les

dérivées de

$$A^2 \frac{BD' - DB'}{P'} \quad \text{et} \quad C^2 \frac{BD' - DB'}{P'},$$

et aussi l'expression

$$C^{2}\left[A^{2}\frac{BD'-DB'}{P'}\right]'-A^{2}\left[C^{2}\frac{BD'-DB'}{P'}\right]'=\frac{2AC}{P'}(BD'-DB')(CA'-AC').$$

Toute racine simple de P doit être double pour BD' — DB' ou pour CA' — AC'. Et cela suffit pour que les trois résidus de cette racine soient nuls. En particulier, si elle annule A, elle doit annuler B et être triple pour A ou pour B.

Soit n le degré des polynomes h, k, l, P, dont deux peuvent être de degré moindre. P aura n racines, certaines pouvant être infinies. Si ces n racines étaient simples, P serait de degré n ou n-1 et (BD'-DB')(CA'-AC'); qui est au plus de degré 2n-4, ne pourrait pas être divisible par P^2 . Donc le polynome $h^2 + h^2 + l^2$ ne peut pas avoir n racines doubles (j'avais déjà démontré ce résultat pour les courbes réelles).

Supposons que P ait n-2 racines simples et une racine double, que l'on peut rendre infinie. Par un changement d'axes réel, on peut ramener l à être de degré inférieur à n et AB à être de degré n; D sera de degré inférieur à B et C de degré inférieur à A. Les deux polynomes (BD'-DB')(AC'-CA') et P^2 étant de même degré, on doit avoir

$$\begin{cases} BD' - DB' = Q^2, \\ AC' - CA' = R^2, \end{cases} \quad 2P = AD + BC = \lambda QR,$$

où λ est constant; QR n'a que des racines simples. On en déduit

$$\begin{split} \left(\frac{D}{B}\right)' &= \frac{Q^2}{B^2}, \qquad \left(\frac{C}{A}\right)' = \frac{R^2}{A^2}, \qquad \frac{D}{B} + \frac{C}{A} = \lambda \frac{QR}{AB}, \\ \frac{AQ}{BR} + \frac{BR}{AQ} &= \lambda \left(\frac{Q'}{Q} + \frac{R'}{R} - \frac{A'}{A} - \frac{B'}{B}\right), \end{split}$$

AQ et BR sont de même degré. Une racine commune à A et Q sera triple pour B et disparaît au dénominateur de $\frac{BR}{AQ}$ et de $\frac{AQ'-QA'}{AQ}$. On aura donc

$$\begin{cases} \frac{AQ}{BR} = -\mu + \lambda \left(\frac{R'}{R} - \frac{B'}{B} \right), \\ \frac{BR}{AQ} = -\mu + \lambda \left(\frac{Q'}{Q} - \frac{A'}{A} \right), \end{cases} (\mu^2 = -1, \text{ soit } \mu = i),$$
$$\frac{AQ - iBR}{\lambda} = BR' - RB' = i(QA' - AQ'),$$

 $\frac{Q^2}{B^2}$ devant avoir ses résidus nuls, une racine simple de B annule 2 Q'B' — QB" et, dans tous les cas,

$$\begin{split} \lambda(\mathbf{2}\mathbf{A}'\mathbf{B}' - \mathbf{A}\mathbf{B}'' - \mathbf{B}\mathbf{A}'') + 2i(\mathbf{A}\mathbf{B}' - \mathbf{B}\mathbf{A}') &= \frac{\mathbf{A}\lambda}{\mathbf{Q}}(\mathbf{2}\mathbf{Q}'\mathbf{B}' - \mathbf{Q}\mathbf{B}'' - \mathbf{B}\mathbf{Q}'') \\ &= \frac{\mathbf{B}\lambda}{\mathbf{R}}(\mathbf{2}\mathbf{R}'\mathbf{A}' - \mathbf{R}\mathbf{A}'' - \mathbf{A}\mathbf{R}'') \end{split}$$

serait divisible par AB, ce qui est impossible, car il est de degré moindre.

Donc Σh^2 ne peut pas avoir plus de n-3 racines doubles.

Lorsque P n'a qu'une racine multiple, on peut la rendre infinie et l'on retrouve la méthode de M. Darboux. Si P a plusieurs racines différentes, on doit avoir n > 3. Pour n = 4, il y a deux solutions distinctes :

(1)
$$\begin{cases} A = t^3, & C = 1 - t^2D, \\ B = t, & AD + BC = t, \end{cases}$$

D étant du premier degré, et

(2)
$$\begin{cases} A = a + bt + t^2, & C = D = t, \\ B = -a + ct - t^2, & AD + BC = (b + c) t^2. \end{cases}$$

Pour n = 5, il y a quatre solutions distinctes:

(3)
$$\begin{cases} A = t^3 Q, \\ B = t, \\ C = a - DQt^2, \end{cases}$$
 AD + BC = at,

D et Q étant du premier degré, pour que n = 5.

(4)
$$\begin{cases} A = t^{3}, \\ B = t + at^{2}, \\ C = I - at + t^{2}Q, \\ D = a^{2} - (I + at)Q, \end{cases}$$
 AD + BC = t,

Q étant du premier degré.

(5)
$$\begin{cases} A = a(1+t) + bt^{2}, \\ B = a(-\frac{1}{3} + t + t^{2}) + bt^{3}, \\ C = 1 + t, \\ D = \frac{1}{3} - t - t^{2}, \\ A = a(1 - 3t^{2}) - 3t + t^{3}, \\ B = \frac{1}{b}(-2 - 3at + t^{2}), \\ C = b(1 - 3t^{2}), \\ D = 3t, \end{cases} AD + BC = \frac{b}{3}t^{2},$$

C. R., 1907, 2° Semestre. (T. CXLV, Nº 1.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur les intégrales de l'équation différentielle $y' + A_2y^2 + A_3y^3 = o$. Note de M. Pierre Boutroux, transmise par M. Painlevé.

L'infini est en général point singulier transcendant pour les intégrales de l'équation

(1)
$$y' + A_0 + A_1 y + A_2 y^2 + A_3 y^3 = 0$$
,

où les A sont des polynomes en x. J'ai déjà indiqué (Comptes rendus, 18 février 1907) comment l'étude de ce point transcendant pouvait être décomposée : 1° étude d'une branche d'intégrale isolée; 2° étude du mécanisme par lequel les branches s'échangent entre elles. J'ai énoncé de plus quelques lois générales auxquelles obéit la croissance des branches d'intégrale de (1) lorsque x s'approche de l'infini. Je voudrais préciser ces lois, et achever, autant que possible, ce que j'ai appelé l'étude d'une branche d'intégrale isolée, me plaçant pour commencer dans le cas particulier où $A_0 = A_1 = 0$. Ce cas est caractérisé, quant à l'essentiel, par les circonstances suivantes :

Appelons caractéristique toute branche d'intégrale suivie à partir d'une valeur initiale donnée le long d'un chemin rectiligne, et regardons une branche d'intégrale (au sens restreint) comme constituée par l'ensemble des caractéristiques issues d'un point initial fixe x_0 avec une valeur initiale déterminée y_0 . Si le module de y_0 est assez grand, la branche d'intégrale de

(2)
$$y' + A_2 y^2 + A_3 y^3 = 0$$
 (A₂ et A₃ polynomes en x)

que définit cette valeur ne présente qu'une pluralité finie de points critiques dont le nombre est déterminé par les degrés des polynomes A_2 et A_3 .

Pour établir ce fait, et pour étudier en détail l'allure d'une branche d'intégrale de (2) au voisinage de $x = \infty$, il y a lieu de distinguer trois cas, suivant que les degrés m_2 et m_3 des polynomes A_2 et A_3 sont tels que $m_3 \ge 2m_2 + 2$, $m_3 \le 2m_2$ ou $m_3 = 2m_2 + 1$.

Je traiterai dans cette Note le cas $m_3 = 2m_2 + 2$. L'équation (2) peut s'écrire

(3)
$$y = z^{-1}, \quad zz' = A_2z + A_3,$$

(4)
$$z = \sqrt{\zeta}, \quad \zeta' = 2 A_2 \sqrt{\zeta} + A_3.$$

Nous nous placerons à l'extérieur d'un cercle S de centre O et de grand

rayon r (la valeur de r sera déterminée par diverses conditions énoncées au cours de la démonstration), et nous considérerons une branche d'intégrale ζ qui admette pour point critique un point x, de module supérieur à $r^{1+\alpha}$, α étant un nombre positif égal à $\frac{1}{2(m_2+1)}$.

Soit $\frac{a_3}{2}$ le coefficient de x^{m_3} dans A_3 .

Nous choisirons r de manière que l'on ait, lorsque |x| > r,

$$|2A_3 - a_3 x^{m_1}| < |x|^{m_1 - 1 + \varepsilon}, \qquad |2A_2| < |x|^{m_2 + \frac{\varepsilon}{2}} < |x|^{\frac{m_3}{2} - 1 + \frac{\varepsilon}{2}},$$

 ε étant un nombre qui sera arbitrairement petit avec r^{-1} . Suivons alors ζ à partir du point critique x, ou $z = \sqrt{\zeta} = 0$.

I. Faisons d'abord *croître* x indéfiniment sur un chemin direct (') L. Je constate que, tant que l'on a sur L l'inégalité

$$|\zeta| < |x|^{m_s+1+\varepsilon}, \quad \cdot$$

on en déduit l'inégalité

(6)
$$\left| \zeta(x) - \frac{a_3}{m_3 + 1} (x^{m_1 + 1} - x_1^{m_3 + 1}) \right| < 2k |x|^{m_3 - \frac{1}{2} + \varepsilon} |x - x_1|,$$

K étant le nombre fini qui figure dans la définition des chemins directs (¹). Or, il est clair que si l'on a pris assez grand le rayon r de ζ , l'inégalité (6) entraı̂ne a fortiori l'inégalité (5), quelque grand que soit |x|. On en conclut que l'inégalité (6) ne peut cesser d'être satisfaite lorsque x s'éloigne indéfiniment sur le chemin L.

II. Faisons maintenant décroître x à partir de x_1 sur un chemin direct, mais ne pénétrons pas dans le cercle Σ qui a pour centre l'origine et pour rayon $|x_1|^{\frac{1}{1+\alpha}} \left[\alpha = \frac{1}{2(m_3+1)}\right]$. Je constate que, si l'on a pris r assez grand, on a, sur le chemin considéré, l'inégalité

(7)
$$\left| \zeta(x) - \frac{a_3}{m_3 + 1} (x^{m_1 + 1} - x_1^{m_3 + 1}) \right| < 2k |x_1|^{m_3 + \frac{1}{2} + \varepsilon}.$$

⁽¹⁾ Je définis les chemins directs par la condition suivante : \overline{x} et \overline{x}' étant deux points quelconques d'un chemin direct, le rapport $\frac{\text{longueur arc }\overline{x}\overline{x}'}{|\overline{x}-\overline{x}'|}$ est inférieur à un nombre fixe k, quels que soient \overline{x} et \overline{x}' .

Nous interpréterons les deux inégalités (6) et (7) en énonçant la proposition suivante :

Quelque petit que soit δ , on peut prendre r assez grand pour que la branche d'intégrale ζ qui s'annule au point critique x, soit donnée, sur tout chemin direct extérieur au cercle Σ , par l'égalité

(8)
$$\zeta = \frac{a_3}{m_3 + 1} (1 + \gamma) x^{m_3 + 1} - \frac{a_3}{m_3 + 1} x_1^{m_3 + 1},$$

 $o\dot{u} |\gamma| < \delta$.

III. Partons maintenant d'un point x_0 du contour de Σ où $\zeta = \zeta_0$ et suivons ζ àl'intérieur du cercle Σ ; nous arriverons au résultat suivant :

Quelque petit que soit δ , on peut prendre r assez grand pour que la branche ζ (suivie le long d'un chemin direct quelconque) soit donnée à l'intérieur de Σ par l'égalité

$$\zeta = (1 + \gamma)\zeta_0,$$

 $o\dot{u} |\gamma| < \delta$.

On voit, d'après cela, que la valeur A prise par ζ à l'origine croîtra indéfiniment en module lorsque x, tendra vers l'infini. Considérons alors la branche d'intégrale ζ [au sens restreint (voir plus haut)], qui est issue de l'origine avec la valeur initiale A. Les égalités (8) et (9) nous donneront, si |A| est assez grand, une valeur approchée de la branche ζ dans tout le plan.

IV. Une fois obtenue cette valeur approchée, il nous sera facile de déterminer la situation approximative des points critiques de la branche d'intégrale ζ, et d'établir le résultat fondamental énoncé plus haut :

Soit x_i un premier point critique de l'ensemble des caractéristiques issues de l'origine avec la valeur initiale A. Considérons les $m_3 + 1$ racines de l'équation algébrique $x^{m_3+1} = x_4^{m_3+1}$, et entourons chacune d'elles d'un cercle c de rayon $|x_4|^{1-\beta}$, β étant un nombre positif inférieur à $\frac{1}{2}$. Je démontre que chaque cercle c contient un point critique et un seul de l'ensemble de caractéristiques considéré. Ainsi nous obtenons $m_3 + 1$ points critiques; si nous joignons chacun d'eux à l'infini par une coupure rectiligne que x est assujetti à ne pas franchir, la branche d'intégrale définie par la valeur initiale A devient uni forme dans tout le plan.

Grâce à ces résultats, nous nous trouvons complètement armé en vue de l'étude du mécanisme des échanges de branches entre elles.

SPECTROSCOPIE. — Sur un mécanisme permettant de maintenir un train de prismes rigoureusement au minimum de déviation. Note de M. MAURICE HAMY, présentée par M. Lœwy.

La caractéristique du mécanisme dont il s'agit, au point de vue pratique, est de conduire à la construction d'organes dont l'encombrement est réduit au minimum, et dont la simplicité ne le cède en rien à celle des systèmes approchés qui ont été employés jusqu'ici, en spectroscopie, pour maintenir un système de prismes au minimum de déviation.

Tout appareil, propre à réaliser cette condition, doit agir de façon telle que les angles de la ligne polygonale, formée par les bases des prismes, restent toujours égaux quand on déforme le train (¹). Or, considérons trois droites AB, BC, CD susceptibles de se mouvoir dans un plan et articulées en B et en C. Calons sur AB une roue dentée, centrée en B, engrenant avec une seconde roue dentée, centrée en C, calée elle-même sur CD. Si les roues sont égales, les angles B et C varient de la même quantité, quand on déforme le système. Ces angles restent donc constamment égaux, pendant le mouvement, s'ils le sont au départ.

D'après cette remarque, les angles de la ligne polygonale déformable, constituée par les bases des prismes, restent nécessairement égaux, s'ils le sont dans une position particulière, à condition de relier les côtés de cette ligne, de deux en deux, par des roues d'engrenage égales.

Le système de liaison, dont je viens de donner une idée, permet donc de réaliser un train de prismes qui se déforme tout en restant constamment dans la position du minimum de déviation.

Il peut y avoir, suivant les différents genres de spectroscopes, des conditions géométriques particulières à observer aux extrémités du train de prismes. On arrive, sans la moindre difficulté, à satisfaire à ces conditions, avec des roues d'engrenage, dont les nombres de dents présentent des rapports convenables (²).

⁽¹⁾ Il existe une solution rigoureuse qui consiste à faire passer, par un même point, les apothèmes de la ligne polygonale, formée par les bases des prismes; mais cette solution est purement théorique et ne donne lieu à aucun mécanisme pouvant fonctionner.

⁽²⁾ Un spectroscope, à retour de rayons, comprenant un train de six prismes, a été construit, d'après ces principes, dans les ateliers de M. Jobin. Cet appareil, réalisé avec une grande perfection, donne toute satisfaction.

ÉLECTRICITÉ. — Sur l'ionisation de l'air par barbotage. Note de M. L. Bloch, présentée par M. G. Lippmann.

L'air qui a barboté à travers l'eau ordinaire, ou mieux à travers l'eau distillée, acquiert une charge négative, facile à déceler au cylindre de Faraday.

Cette charge totale négative est la différence de deux charges inégales, l'une négative, l'autre positive, qu'on peut recueillir séparément à l'électromètre, en reliant celui-ci à un condensateur cylindrique traversé par le gaz. Si l'électromètre est relié à l'électrode centrale, il recueille une charge de signe contraire à celui de l'électrode.

L'existence dans le gaz de charges des deux signes montre que l'air, après barbotage, est non seulemeut électrisé, mais ionisé. L'intensité d'ionisation augmente très vite avec la pression sous laquelle se fait le barbotage. Elle est faible aux faibles pressions, même quand le débit est grand.

Les ions produits dans l'air par barbotage n'ont pas tous la même mobilité. Si l'on détermine les mobilités par la méthode de Zeleny, on obtient des courbes avec un maximum assez net, mais qui s'abaissent ensuite vers l'axe des x beaucoup plus lentement que les courbes théoriques. On s'est toujours servi du maximum pour déterminer la mobilité des ions. Les nombres ainsi trouvés correspondent aux ions qui sont à la fois les plus nombreux et les plus mobiles.

Le barbotage de l'air dans l'eau distillée donne naissance à des ions de mobilité assez grande, de l'ordre de 1^{mm}-2^{mm}. Ces ions se rapprochent donc plus des petits ions produits par les rayons Röntgen (mobilité 1^{cm}) que des gros ions produits par les flammes et par le phosphore (mobilité ⁴/₃₀₀ de millimètre).

L'existence de gros ions (en faible proportion) n'est pas exclue par ce qui précède. Elle résulte, au contraire, de l'allure même des courbes de Zeleny.

Dans le cas de l'eau distillée, il y a une dissymétrie entre les deux sortes d'ions. Les ions négatifs ont une mobilité voisine de 1^{mm}, 15, les ions positifs une mobilité voisine de 0^{mm}, 80.

Si l'on passe de l'eau distillée à l'eau acidulée par l'acide sulfurique (1^{mol} par litre), on constate que :

1º L'air entraîne une charge totale positive;

2° Cette charge est encore la différence de deux charges individuelles beaucoup plus notables;

3° Les mobilités pour les ions des deux signes sont devenues *très faibles*. Elles sont de l'ordre de $\frac{4}{300}$ de millimètre, c'est-à-dire identiques à celles des gros ions;

4° L'inégalité de mobilité en faveur des ions négatifs n'existe plus; lorsqu'on dilue progressivement la solution normale d'acide sulfurique, on observe une *augmentation continue des mobilités* jusqu'aux valeurs qui correspondent à l'eau pure.

En même temps, le signe de la charge totale, d'abord positif, se renverse pour une dilution convenable, et l'on retrouve l'effet négatif dû à l'eau pure.

Le point neutre ou point d'inversion correspond à une teneur en poids de 0,00076. En ce point, l'air transporte une charge positive et une charge négative égales.

L'acide sulfurique pur bouilli donne les mêmes effets que l'acide simplement normal. Les mobilités obtenues sont encore un peu plus faibles.

L'acide chlorhydrique se comporte d'une manière analogue à l'acide sulfurique. Si l'on part d'une solution normale, la charge totale est positive, mais les mobilités sont déjà de l'ordre de o^{mm}, 052. Le point d'inversion correspond à la solution ⁴/₈₀ normale.

L'ionisation due au barbotage est fortement influencée par la température. Dans le cas de l'eau pure, un abaissement de température depuis 13° jusqu'à 6° entraîne : 1° une diminution notable de l'ionisation; 2° un changement dans la répartition des mobilités; 3° un léger accroissement de la mobilité moyenne.

PHYSIQUE. — Électrolyse de solutions très étendues d'azotate et d'oxyde d'argent : l'argent métal alcalin. Note de MM. A. Leduc et Labrouste, présentée par M. Lippmann.

I. Lorsqu'on électrolyse, sous un voltage modéré, une solution d'azotate d'argent moyennement concentrée, on ne voit apparaître que de l'argent à la cathode. Le dépôt est plus ou moins blanc, plus ou moins compact, suivant les conditions de l'expérience : densité cathodique du courant, concentration, acidité ou basicité du bain, température, etc.

Or, la masse d'argent déposée par coulomb varie aussi de quelques dix-millièmes avec ces conditions ('): le changement d'aspect correspond donc à une réaction accessoire à la cathode.

⁽¹⁾ A. LEDUC, Journal de Physique, 4º série, t. I, p. 561.

Quelques physiciens, et notamment MM. Patterson et Guthe, pour assurer la neutralité d'un bain d'azotate soumis à l'électrolyse, préconisent l'addition d'oxyde précipité. Cet oxyde étant légèrement soluble dans l'eau, le bain se trouve en réalité basifié, et il importe de savoir comment se comporte cet oxyde sous l'influence du courant, et si le dépôt cathodique demeure normal.

II. Afin de simplifier le problème, nous avons d'abord étudié l'oxyde seul. Nous avons préparé ce corps en traitant l'azotate par une solution de baryte, et lavant le précipité brun jusqu'à ce que l'eau de lavage ne louchisse plus par l'acide sulfurique. La solution fraîchement préparée ou conservée en vase clos et plein rougit la phtaléine.

1º Électrodes de platine. — Sous 10 à 20 volts, il se produit à la cathode un nuage brun, avec dégagement assez abondant d'hydrogène. De légers filaments d'argent prennent aussi naissance sur la tranche de la cathode, c'est-à-dire là où la densité du courant est la plus forte.

Le nuage brun est formé par un oxyde d'argent, mais probablement un sous-oxyde, peut-être Ag+O. La phtaléine, introduite auprès de la cathode, produit une vive coloration; mais cela peut tenir à plusieurs causes : nous y reviendrons plus loin.

A l'anode, il se dégage de l'oxygène. En résumé, cette expérience rappelle l'électrolyse d'une solution étendue de potasse.

2º Anode d'argent. — Le dégagement d'oxygène est à peu près supprimé, et il se produit autour de l'anode un nuage noir bleuté, sans action sur la phtaléine. Ayant convenablement disposé le bain dans une capsule de porcelaine, nous avons vu tomber sous l'anode une poussière noire qui s'évanouit lentement, en laissant à la place de chaque grain une petite bulle gazeuse.

Ce produit anodique est donc un peroxyde, peut-être le sesquioxyde produit selon la formule

$$2 Ag + 6 OH = Ag^2O^3 + 3 H^2O$$
 (1),

Toujours est-il que le bain s'enrichit en argent à mesure que l'expérience se poursuit dans ces conditions.

3° Cathode en mercure et anode d'argent. — Imitant l'expérience de Davy, nous avons essayé de recueillir l'argent cathodique dans le mercure, afin de le soustraire à l'action du bain. Le dégagement d'hydrogène est moins abondant, mais le nuage cathodique subsiste. Le mercure recueille bien un peu d'argent, tant peut-être par l'action chimique du mercure sur le bain que par l'électrolyse; mais son augmentation de poids ne fut que de 08,041 alors que la cathode d'un voltamètre à azotate d'argent disposé en série en recueillait 08,196, c'est-à-dire 5 fois plus.

D'ailleurs, l'amalgame obtenu n'a aucune action sur l'eau.

⁽¹⁾ L'un de nous se propose d'étudier ces oxydes.

HI. Mélange d'azotate et d'oxyde. — Si la concentration en azotate est comparable à celle en oxyde, c'est-à-dire très faible, on voit toujours se former le nuage cathodique, mais sans dégagement d'hydrogène. Comme l'a indiqué déjà l'un de nous, ce gaz naissant réagit sur l'azotate suivant la formule

$$2 \text{ Ag Az O}^3 + 10 \text{ H} = \text{Az H}^4 \text{ Az O}^3 + \text{Ag}^2 + 3 \text{ H}^2 \text{ O}.$$

Nous avons bien constaté, en effet, au moyen du réactif de Nessler, la présence d'ammoniaque dans le bain.

Si le bain est riche en azotate, on ne voit plus se produire de nuage cathodique. Cependant, l'un de nous a vu plusieurs fois un bain d'azotate, saturé par de l'oxyde fraîchement préparé, se troubler légèrement après avoir livré passage à quelques milliers de coulombs.

IV. Azotate seul. — Les résultats sont analogues, même avec des solutions relativement concentrées, pourvu que le voltage soit suffisant. Ainsi, avec une solution $\frac{1}{30}$ normale, on voit encore se former un léger nuage cathodique avec un champ de 1,5 volt par centimètre.

V. Solutions très diluées d'oxyde, d'azotate ou de sulfate. — Si l'on étend, par exemple, 10 fois la solution d'oxyde saturée, le nuage cathodique ne se produit plus; la cathode ne reçoit aucun dépôt appréciable; il se dégage seulement de l'hydrogène.

Une goutte de phtaléine, introduite en son voisinage, produit une vive coloration. Mais il ne faut pas se hâter de conclure; car l'eau distillée obligeamment fournie par divers laboratoires nous a montré le même phénomène. Nous avons vainement essayé de la purifier par congélation dans des vases paraffinés ou par distillation sous la pression atmosphérique, dans un appareil en platine.

Ayant enfin ajouté à l'eau qu'il s'agissait de purifier une petite quantité d'acide sulfurique, nous avons obtenu une eau distillée légèrement acide, mais sensiblement exempte de sels alcalins. Et en effet, nous avons électrolysé cette eau, comme précédemment, sous 20 volts environ, dans un voltamètre cloisonné au moyen d'un filtre de Soxhlet convenablement paraffiné, qui a la propriété d'empêcher la diffusion, tout en laissant passer le courant. Si, au bout de 15 minutes, on prélève une petite quantité de liquide dans le compartiment cathodique, on ne constate plus aucune réaction alcaline.

Vient-on à introduire dans le bain une très petite quantité d'oxyde, ou bien un cristal à peine visible d'azotate ou de sulfate? Un semblable prélè-

vement opéré au bout de quelques minutes donne une vive coloration à la

phtaléine.

VI. Conclusion. — Il n'est donc point douteux que l'argent libéré par l'électrolyse, sous un voltage suffisant, se conduise comme un métal alcalin, c'est-à-dire réagisse sur l'eau pour donner naissance à un oxyde qui se dissout, en totalité ou en partie suivant les cas, à l'état d'oxyde basique dont la formule est probablement Ag OH. Mais nous avons vu que, contrairement à ce qui se produit avec le potassium, le métal recueilli par le mercure n'a pas cette propriété.

CHIMIE. — Sur le poids atomique absolu du chlore. Note de M. G.-D. Hinrichs, présentée par Armand Gautier.

J'ai démontré, depuis 1892, que le poids atomique absolu de la matière étalon secondaire, l'argent, est 108 exactement, le poids atomique de la matière étalon, le diamant, étant 12 exactement (¹). Je viens confirmer cette démonstration en m'appuyant sur les recherches récentes relatives à la synthèse du chlorure d'argent par M. Th.-W. Richards (²).

Voici les résultats des synthèses du chlorure d'argent faites, durant près d'un siècle, de 1820 à 1907:

Rapport atomique absolu:

$$r = \frac{\text{AgCl}}{\text{Ag}} = \frac{108 + 35,5}{108} = \frac{143,5}{108} = 1,32870.$$

Changement: pour Ag, -30; pour Cl, +93.

Variation et signe: pour Ag, $3\frac{1}{3}$ opposé; idem pour Cl, 1,07 de même. Rapports analytiques trouvés: 1, par voie sèche; II, par voie humide.

				Poids	Rapports analytiques (3).				Excès
	Année.	Noms des chimistes.	Nos.	d'argent.	Min.	Max.	Diff.	Moyen.	analyt.
Ι.	1857	Dumas	2	10 à 20	869	882	13	876	+ 6
	1860	Stas	3	70 100	848	861	13	856	-14
						M	oyenn	e	- 4

⁽¹⁾ Voir à cet égard les renvois de ma Note sur le brome (Comptes rendus, t. CXLIV, 1907, p. 973).

(2) Publication nº 28 (Carnegie Institution, 1907, p. 55-66).

⁽³⁾ Dans cette Table nous donnerons les trois dernières décimales seulement de ces rapports, le chiffre 1,32 étant commun à tous.

				Poids		Rapports analytiques.				
· Année.		Noms des chimistes.	Nºs.	d'argent.		Min.	Max.	Diff.	Moyen.	Excès analyt.
II.	1820	Berzelius	2	. 2	0	780	790	10	785	85
	1829	Turner	3	3o à	40	829	844	15	837	-33
	1846	Marignac (1)	5	70	100	825.	844	10	839	—3 I
	1860	Stas	4.	100	400	842	85o	8	846	-24
	1905	Richards (2), a.	13	5	10	857	868	11	861	— 9
	1905	Richards, b	10	. 7	12	862	870	8	867	<u>- 3</u>

Cette Table mériterait d'être étudiée dans tous ses détails. Nous nous bornerons ici à accentuer les points suivants :

Par voie sèche, l'excès moyen final est -4, correspondant à -4 fois 1,07, soit -4,28 millièmes sur le poids atomique du chlore, lequel serait donc 35,496. Mais comme l'écart -0,004 est en dedans des erreurs expérimentales, les nombres de Dumas et Stas confirment notre valeur absolue Cl = 35,5 exactement pour Ag = 108. Il est vrai que l'école de Stas a rejeté les travaux de Dumas; mais depuis on a dû reconnaître quelques légères causes d'erreurs dans les déterminations de Stas et confirmer les résultats essentiels de Dumas.

Par voie humide l'excès analytique est graduellement descendu, passant de —85 dans les déterminations préliminaires de Berzelius en 1820, à — 3 dans les déterminations de Richards en 1905. Par contre, l'excursion des déterminations des chimistes individuels, c'est-à-dire la différence entre le maximum et le minimum, n'a presque pas changé pendant le siècle. Cette excursion était 10 pour Berzelius en 1820 et pour Marignac en 1846; elle était 11 pour Richards, en 1905, dans le verre; la moyenne de ses deux séries est 9,5. Il ne faut donc pas oublier les travaux de nos maîtres, bien qu'ils n'eussent pas les instruments modernes (3).

La méthode par voie humide de Berzelius est la suivante : l'argent est dissous dans l'acide nitrique et précipité par l'acide chlorhydrique en excès; le tout est évaporé et le chlorure fondu sans transvasement ni changement de vaisseau. C'est, on le voit, une opération par perte; l'excès analytique doit donc être négatif. Mais cette perte s'est graduellement réduite de 85 à 9 dans le verre, et tout récemment même à 3, par la substitution du

⁽¹⁾ Les résultats de Penny de 1839 s'accordent avec ceux de Turner et de Marignac.

⁽²⁾ Série a, loc. cit., p. 61; à transfèrement et dans le verre. — Série b, loc. cit., p. 65, sans transfèrement et dans le quartz.

⁽³⁾ Quand Berzelius commençait les travaux sur les poids atomiques il n'y avait qu'un seul creuset de platine dans toute la Suède, et ce creuset ne lui appartenait pas. [JAC. BERZELIUS, Sjölfbiografiska Anteckningar (Utgifna af H.-G. Söderbaum), Stockholm, 1901, p. 48].

quartz au verre. Il n'est ni probable ni bien necessaire que l'on puisse encore amoindrir cette perte insignifiante.

Voici les cinq stades de ce travail chimique fondamental:

Époque	1820	1837	1860	19	05
Chimiste	Berzelius	Turner-Marignac	Stas	Rich	nards
Vaisseau	verre	verre	verre		a.
Excès analytique.	85	32	- 24	 9	3

Pour comprendre toute la force démonstrative de cette série de recherches, il faut se rappeler que ces excès analytiques représentent des milligrammes sur cent grammes d'argent, ou bien des centièmes de milligramme pour un gramme d'argent.

C'est la une démonstration remarquable du rapport atomique absolu et, par conséquent, de la parfaite commensurabilité des poids atomiques des deux éléments, l'argent et le chlore, démonstration que j'ai étendue aux autres éléments et qui est en faveur de l'hypothèse fondamentale de l'unité de la matière pondérable.

Si l'on attribuait ce minime excès analytique (de trois unités sur cent mille) également au chlore et à l'argent (-1,5) pour chacun on obtiendrait (pour la variation):

Ces écarts, étant au-dessous de la précision des déterminations expérimentales, confirment et établissent les valeurs 108 et 35,5 exactement des poids atomiques absolus de l'argent et du chlore.

CHIMIE MINÉRALE. — Sur le dosage de l'acide phosphoreux. Note de MM. C.

MARIE et A. Lucas, présentée par M. A. Haller.

La méthode indiquée pour ce dosage il y a quelques années par Amat (Comptes rendus, t. CXI, 1890, p. 676) est basée sur l'emploi du permanganate à chaud en solution sulfurique. Par suite de l'altération spontanée que subit le permanganate, cette méthode exige des conditions expérimentales parfaitement définies, qui sont peu compatibles avec les besoins de l'analyse ordinaire. L'acide phosphoreux est en effet un réducteur qui ne s'oxyde en milieu acide qu'avec lenteur surtout si les solutions sont un peu étendues. En solution alcaline l'oxydation est beaucoup plus rapide; on peut éviter

ainsi les inconvénients qui résultent de la décomposition personnelle du permanganate.

Nos expériences nous ont montré qu'il est inutile et même dangereux d'employer la soude elle-même pour alcaliniser la solution; les soudes du commerce même pures possèdent en effet un pouvoir réducteur plus ou moins important qui introduit une cause d'incertitude. Le carbonate de potasse, chauffé au rouge pour le débarrasser des poussières qu'il peut contenir, se prête au contraire parfaitement aux besoins de l'analyse.

La méthode expérimentale employée est la suivante :

Dans une fiole à fond plat ou un ballon on introduit d'abord le carbonate de potasse calculé de telle manière qu'il y en ait environ un excès de 3^g pour 100^{cm^3} de solution finale. On verse ensuite un volume connu de permanganate $\left(50^{cm^3}$ de solution $\frac{2\ N}{50}$ par exemple) puis on chauffe au bain-marie à 80° et dans le mélange chaud on verse la solution d'acide phosphoreux ou du phosphite à analyser $(0^g, 2\ \text{à}\ 0^g, 3\ \text{pour la quantité}$ de permanganate indiquée).

Il se fait immédiatement un précipité de bioxyde brun; on laisse à 80°, 15 minutes environ, puis dans le liquide on verse avec précaution un volume connu d'une solution de sel de Mohr fortement acide (50^{cm^3} d'une solution $\frac{\text{M}}{5}$ contenant 10 pour 100 de 50^{c} H² en excès).

Le précipité se dissout de suite. Il n'y a plus alors qu'à titrer l'excès de sel ferreux au moyen de la solution de permanganate déjà employée ou d'une solution plus étendue dont on connaît le titre par rapport à la première.

Il convient dans cette méthode de déterminer le rapport des deux solutions : sel de Mohr et permanganate, par une expérience à blanc faite dans les mêmes conditions.

Quant au titre du permanganate, il peut être déterminé par les méthodes ordinaires, au moyen du fil de clavecin par exemple. Il est cependant meilleur de le titrer avec un corps qui puisse s'oxyder quantitativement en milieu alcalin.

Les formiates sont, comme on le sait, dans ces conditions (H.-C. Jones, Am. chem. J., t. XVII, 1895, p. 539), et nous avons trouvé dans le formiate de chaux un sel qui convient parfaitement à la détermination du titre. Le produit du commerce, utilisé en pharmacie, est déjà sensiblement pur; une simple précipitation à l'alcool et dessiccation à poids constant donnent un sel pur qui répond exactement, comme nous l'avons vérifié, à la formule du sel anhydre (H CO²)²Ca.

Pour la détermination du titre il suffit d'ajouter le formiate de chaux pesé au permanganate additionné de carbonate alcalin et chauffé au bain-marie; la quantité de formiate à employer se calcule d'après l'équation :

$$4 \text{ Mn O}^4 \text{ K} + 3 (\text{H CO}^2)^2 \text{ Ca} = 4 \text{ Mn O}^2 + 3 \text{ CO}^3 \text{ Ca} + \text{CO}^3 \text{ K}^2 + 2 \text{ CO}^3 \text{ K H} + 2 \text{ H}^2 \text{ O}$$
.

On continue ensuite l'analyse exactement comme nous l'avons vu précédemment.

L'emploi du formiate de chaux présente l'avantage d'effectuer la détermination du titre dans des conditions absolument identiques à celles de l'analyse elle-même et d'éviter de plus l'emploi du fil de clavecin dont la composition est toujours douteuse; d'ailleurs les résultats obtenus pour le titre du permanganate par les deux méthodes, formiate et fil de clavecin, sont très sensiblement les mêmes.

Nous avons vérifié que les résultats fournis pour les phosphites par cette méthode d'analyse sont d'accord avec ceux que donne la détermination pondérale basée sur la réduction du chlorure mercurique; il en est de même pour les hypophosphites dont l'oxydation au moins jusqu'au degré phosphoreux est d'ailleurs extrêmement rapide.

CHIMIE MINÉRALE. — Action du chlore et du chlorure de soufre sur quelques oxydes. Note de M. F. Bourion, présentée par M. H. Le Chatelier.

Dans une Note précédente (Comptes rendus, t. CXXXVIII, p. 631), nous avons montré, M. Matignon et moi, que l'action simultanée du chlore et du chlorure de soufre, sur les oxydes métalliques, chauffés à une température convenable, constituait un procédé très pratique de préparation des chlorures métalliques anhydres. En général, on obtient ainsi les chlorures au maximum, et parfois, comme c'est le cas pour le vanadium et le tungstène, des oxychlorures. Il m'a semblé intéressant de poursuivre ces recherches et de savoir comment se c mportent les oxydes dont nous n'avions pas fait l'étude. C'est le résultat de cette étude dont je public actuellement le résumé. J'y ai ajouté la préparation d'un certain nombre de chlorures encore inconnus de la série des terres rares, en employant, à cet effet, les terres que M. G. Urbain a mises à ma disposition.

La zircone calcinée donne un peu au-dessous du rouge, avec le mélange chlorurant, des cristaux blancs et distincts de chlorure de zirconium Zr Cl*, qui se déposent dans les parties froides du tube; en masse, ces cristaux retiennent du chlorure de soufre qui leur communique une teinte rougeâtre qu'on serait tenté d'attribuer à du chlorure ferrique : il suffit de laisser refroidir dans un courant de chlore pour éliminer la majeure partie de cette impureté; on s'en débarrasse totalement en faisant une sublimation des cristaux dans un courant d'hydrogène ou de chlore sec.

La glucine chauffée dans les mêmes conditions, donne le chlorure GICl² qui, moins volatil que le précédent, se dépose dans des régions plus chaudes du tube, et ne retient pas de chlorure de soufre. Il se présente en belles aiguilles blanches.

En opérant de même avec l'acide titanique, on obtient de petites quantités de chlorure TiCl⁵; la majeure partie de l'oxyde est transformée en une substance jaune très volatile, qui est manifestement un oxychlorure titanique, dont je poursuis actuellement l'étude.

En ce qui concerne les terres rares, je rappellerai que nous avons étudié, M. Matignon et moi, la préparation des chlorures de néodyme, de praséodyme et de samarium; depuis, M. Matignon a décrit la préparation des chlorures d'yttrium et d'ytterbium. Bien que les sels d'ytterbium soient blancs, le chlorure de ce métal présentait une coloration verte. J'ai répété la même expérience, avec une ytterbine tout à fait pure, et le chlorure obtenu, identique à tout autre point de vue à celui préparé par M. Matignon, était parfaitement blanc.

Le lanthane et le cérium étant à la tête de la série des terres rares, il convenait d'étudier sur leurs oxydes l'action du chlorure de soufre; l'étude du cérium présentait un intérêt spécial, cet élément possédant deux série de sels.

L'oxyde de lanthane, La²O³, a donné le chlorure blanc, La Cl³.

L'oxyde de cérium, Ce O², jaune clair, a donné le chlorure blanc, Ce Cl³, tout à fait analogue à celui de lanthane.

Les oxydes d'europium Eu²O³, de gadolinium Gd²O³, de terbium Tb⁴O⁷, de dysprosium Dy²O³, ont donné des chlorures du même type MCl³.

Les chlorures de gadolinium et de terbium sont blancs. Le chlorure de dysprosium est jaune clair. Le chlorure d'europium est blanc dans la masse; il présente parfois une coloration superficielle noire. Ces quatre chlorures fondus forment des masses confusément cristallines; ils sont à peine volatils au voisinage de leur température de fusion; ils donnent des solutions qui, suffisamment étendues, sont incolores. Ces solutions sont neutres au méthylorange et donnent, avec le tournesol, une teinte vineuse, indiquant une hydrolyse extrêmement légère; même le chlorure d'ytterbium donne cette réaction, bien que l'oxyde d'ytterbium soit la base la plus faible des terres de la série.

On sait que les terres rares donnent des oxychlorures du type MOCl; à ce point de vue, j'ai étudié le chlorure de dysprosium et le chlorure de gadolinium, dont j'avais une quantité suffisante pour entreprendre une étude plus détaillée. Les oxychlorures GdOCl et DyOCl ont été obtenus en faisant passer un lent courant d'air sec sur les chlorures fondus. Il est manifeste que la substitution de l'oxygène au chlore se fait en deux phases; la substitution de 1^{at} d'oxygène à 2^{at} de chlore se fait beaucoup plus rapidement que la substitution du dernier atome de chlore, qui est très lente.

En arrêtant l'expérience à la première phase de cette réaction, l'oxychlo-

rure de dysprosium DyOCl (†) a été obtenu en écailles jaune verdâtre; l'oxychlorure de gadolinium GdOCl formait une masse parfaitement blanche, d'apparence amorphe. Ces oxychlorures ne sont pas volatils au rouge vif. Au contact des acides sulfurique et azotique étendus, on n'obtient de dissolution complète qu'au bout de plusieurs jours. Cette dissolution s'effectue beaucoup plus rapidement avec le dysprosium qu'avec le gadolinium. Avant de se dissoudre, l'oxychlorure de gadolinium devient lentement, mais franchement cristallin.

Le Tableau suivant donne les résultats d'analyse des substances qui ont été obtenues dans ce travail :

			Cl por	ur 100.
Substance.	Poids.	Poids de AgCl.	Trouvé.	Calculé.
Zr Cl*	0,364	0,8948	60,81	61,03
G1 Cl ²	0,0487	0,1759 0,5577	89,35 88,21	88,75 »
La Cl ³	0,3058	0,5280	42,71	43,55
CeCl ³	0,4536	0,7792	42,50	43,12
$\mathrm{Yb}\mathrm{Cl^3}$	0,3308	0,5025	37,58	38,20
Gd Cl ³	0,4171	0,6673	40,17	40,41
Dy Cl ³	0,2505	0,3974	$\cdots 39,25$	39, 59
$\mathrm{Dy}\mathrm{O}\mathrm{Cl}^3\dots$	0,6299	0,4062	15,94	16,58
Tb Cl ³	0,1318	0,2096	$^{2}39,34$	39,96
Eu Cl³	0,1743	0,2780	39,46	41,18

En résumé, la méthode au chlore et au chlorure de soufre donne, avec le zirconium, le chlorure ZrCl⁴, avec le glucinium, le chlorure GlCl², avec les terres rares étudiées dans cette Note, des chlorures du type MCl³, quel que soit le degré d'oxydation de l'oxyde utilisé. Je ferai remarquer en outre que, parmi ces derniers, les composés GdCl³, GdOCl, DyCl³, DyOCl, TbCl³, EuCl³ n'avaient jamais été décrits, étant donné que l'histoire de ces corps se limite à leur isolement récent.

⁽¹) La composition de cet oxychlorure a été obtenue en suivant à la balance les phases de l'expérience.

PHYSICO-CHIMIE. — Sur le poids atomique de l'azote. Note de M. Daniel Berthelot, présentée par M. H. Becquerel.

On a longtemps admis pour le poids atomique de l'azote le nombre déduit par Stas de ses expériences chimiques : Az = 14,044 (O = 16 étant pris pour base).

En 1895 la mesure de la densité de l'azote pur, privé d'argon, fit penser à lord Rayleigh et sir W. Ramsay que ce nombre pouvait être trop fort. En 1897, M. Leduc (Comptes rendus, t. CXXV, p. 299) appliqua la notion des états correspondants aux gaz azote et oxyde de carbone: par suite des valeurs voisines de leurs constantes critiques, le rapport de leurs densités à o° et sous 760^{mm} donne à moins de 0,0001 celui de leurs poids moléculaires. Dès lors si l'on admet d'après les expériences chimiques CO=28,004 on en déduit Az² = 28,009 et Az = 14,005.

En 1898 (Comptes rendus, t. CXXVI, p. 954) je montrai que les poids moléculaires des gaz sont proportionnels à leurs densités limites : méthode qui permet de fixer le poids moléculaire de chaque gaz d'après deux données (densité, compressibilité) relatives à ce gaz seul. Je fis voir que la densité limite de l'azote donne Az = 14,000 et celle du protoxyde d'azote le nombre voisin Az = 14,000. Ainsi le poids atomique de l'azote était fixé par des mesures sur deux corps indépendants. Cette confirmation était décisive. J'en conclus : « La méthode physique pour la détermination des poids atomiques peut l'emporter sur les méthodes chimiques dans les cas (comme celui de l'azote) où elles sont indirectes.... Dans tous les cas la valeur de Stas, Az = 14,044, est viciée par une erreur systématique et doit être abandonnée. »

En raison de l'enchaînement des expériences de Stas cette modification entraînait celle des poids atomiques de divers autres éléments, et notamment de l'argent, du chlore et du soufre (cf. Leduc, Ibid., t. CXXV, p. 299, et D. Berthelot, t. CXXVI, p. 1501). Loin de voir là une objection, j'y trouvai une confirmation de la méthode physique: « Ce qui prouve clairement la nécessité de cette correction systématique aux expériences de Stas, disais-je alors, c'est que les modifications auxquelles elle conduit, diverses en grandeur et en signe, sont confirmées qualitativement et quantitativement par les trois systèmes de mesures entièrement indépendants les uns des autres qui fournissent pour le chlore, le soufre et l'azote, la méthode des densités limites. »

Ces conclusions furent d'abord accueillies avec réserve par les chimistes (cf. Vèzes, *Ibid.*, t. CXXVI, p. 1714). La Commission internationale des poids atomiques ne mentionna même pas de 1898 à 1905 les doutes élevés sur l'azote et les autres éléments.

Cependant des confirmations se produisaient. En vue d'appliquer la méthode des densités limites, lord Rayleigh mesurait les compressibilités des gaz dont il n'avait pris que les densités. M. Gray entreprenait des recherches à la fois physiques et chimiques très soignées sur le bioxyde d'azote (cf. Atomgewicht der Stickstoffs, Bonn, 1907). Ces mesures donnent pour Az les valeurs 13,999 d'après Az²O; 14,006 d'après Az O et 14,008 d'après Az².

Ces confirmations ont entraîné l'assentiment général et, dans son rapport de 1907, la Commission internationale conclut à la nécessité de reviser systématiquement tous les nombres de Stas, d'abaisser les poids atomiques de l'azote et de l'argent et d'élever celui du chlore. C'est là une adhésion complète aux vues exposées ici même il y a une dizaine d'années.

Dans ces conditions, il y a un intérêt spécial à fixer exactement la valeur que la méthode physique donne pour l'azote. Pour déduire, du rapport à des densités de deux gaz (tels que Az² et O²), le rapport de leurs poids atomiques on multiplie à par un facteur correctif 1 + η. Le terme η est égal à la différence A' — A des coefficients d'écart à la loi de Mariotte de ces gaz entre oatm et 1atm. La valeur de η est pour ces deux gaz, d'après MM. Leduc et Sacerdote 0,00076 — 0,00038 = 0,00038; d'après lord Rayleigh 0,00094 — 0,00056 = 0,00038 et, d'après des mesures récentes exécutées par moimème directement à 0° avec un appareil analogue à celui qui m'a déjà servi dans mes expériences de 1899 (Comptes rendus, t. CXXVIII, p. 820), 0,00085 — 0,0044 = 0,00041. Enfin je rappelle pour mémoire que le calcul donne 0,00074 — 0,00029 = 0,00045 d'après la formule théorique indiquée dans mon étude Sur les thermomètres à gaz:

$$A = -\frac{d(pv)}{dp} = 0,0002575 \frac{T_c}{p_c} \left(6 \frac{T_c^2}{T^2} - 1 \right).$$

Cependant des valeurs de η plus élevées, allant jusqu'à 0,00085, ont été données récemment dans un travail intéressant (GUVE, Comptes rendus, t. CXL, 1905, p. 1386, et Société chimique, août 1905): mais elles reposent sur des calculs indirects et qui, on va le voir, manquent de rigueur.

1° Densités aux températures d'Avogadro-Ampère. — Ce calcul est fondé sur ma formule donnée plus haut d'après laquelle A=0 à la température $T=\sqrt{6}$ $T_c=2,45$ T_c soit 105° pour O^2 et 43° pour Az^2 . Ceci admis, α et α' étant les coefficients de dilatation de Az^2 et O^2 , γ celui d'un gaz parfait, tel qu'il est calculé dans mon Mémoire précité, M. Guye en déduit l'expression

$$1 + \gamma_1 = [1 + 105(\alpha - \gamma)] : [1 + 43(\alpha' - \gamma)].$$

Cette formule est peu rigoureuse. Le facteur correct est

$$1 + \eta = \frac{1 + 105 \alpha}{1 + 105 \gamma} : \frac{1 + 43 \alpha'}{1 + 43 \gamma}.$$

If ne pourrait être remplacé par le précédent que si $105\,\alpha$, $105\,\gamma$, $43\,\alpha'$, $43\,\gamma'$ étaient très petits par rapport à l'unité, ce qui n'est pas le cas, puisque $105\,\alpha = 0.3671$ et $105\,\gamma = 0.3662$, etc. Cette première rectification donnerait $\eta = 0.00045$ au lieu de $\eta = 0.00069$. De plus les coefficients α et α' employés par M. Guye ne sont pas empruntés à l'expérience, mais à une formule de M. Leduc qui donne non pas α et α' mais $\alpha - \gamma$ et $\alpha' - \gamma$. Dès lors il faut prendre dans le calcul la valeur $\gamma = 0.00366300$ de ce physicien et non la valeur $\gamma = 0.00366195$ que j'ai donnée. Enfin au lieu de prendre simplement dans la Table de M. Leduc la valeur de α entre 0° et 100°, soit 0.0036680, il aurait fallu calculer par sa formule la valeur entre 0° et 43°, soit 0.0036695. Ces diverses rectifications faites on trouve $\eta = 0.00037$, c'est-à-dire un nombre pratiquement identique à $A' \leftarrow A$. Ce résultat pouvait être prévu a priori; car M. Leduc s'est précisément servi de A et A' pour calculer $\alpha - \gamma$ et $\alpha' - \gamma$. Il n'y a donc pas là une méthode physique, mais un simple exercice de calcul.

2º Densités à des températures et pressions correspondantes (100° et 760mm pour O², 37° et 505mm pour Az²). — Ce calcul compliqué s'appuie sur les coefficients de compressibilité A et A' (Chappuis, Rayleigh), les constantes critiques (Wroblewski, Olzewski), les coefficients de dilatation α et β (Chappuis, Makower et Noble), le coefficient γ (D. Berthelot): le tout pour obtenir simplement A' — A. Il est fait par M. Guye au moyen de formules analogues où il remplace de même $(1+100\alpha)$: $(1+100\gamma)$

par $i + 100(\alpha - \gamma)$ et appelle par conséquent les mêmes rectifications.

3° Densités aux températures élevées. — Ce calcul, proposé par MM. Jaquerod et Perrot (Comptes rendus, t. CXL, 1905, p. 1542), consiste à ramener les densités à 0° des gaz Az² et O² de 760^{mm} à 250^{mm} au moyen des coefficients A et A′, puis de 0° à 1067° et 1228^{mm} par les coefficients de dilatation β et β′, et enfin de 1228^{mm} à 0^{mm} par les coefficients A et A′ relatifs à 1067°. Ceux-ci n'ayant pas été mesurés, les auteurs admettent qu'ils sont nuls. « Cette supposition, disent-ils, est absolument légitime d'après les formules de M. D. Berthelot ». Je dois remarquer au contraire que la formule donnée plus haut indique comme valeur de A pour l'oxygène à 0° + 0,00074; et à 1067° — 0,00073; pour l'azote à 0° + 0,00029 et à 1067° — 0,00092. Le facteur correctif η à 1067° entre 1228^{mm} et 0^{mm} est donc + 0,00031, c'est-à-dire presque aussi grand qu'à 0°. Il n'est donc pas négligeable. J'ajouterai, tout en rendant hommage aux soins apportés par les auteurs dans leurs mesures, que la différence entre les coefficients de dilatation des gaz O² et Az² entre 0° et 1067° est d'après eux-mêmes « à peine supérieure aux erreurs d'expérience » et qu'il est dès lors bien aventuré de vouloir fonder un calcul précis sur la valeur absolue de cette différence.

En résumé, les nombres obtenus par les modes de calcul indirects rappelés ci-dessus sont peu exacts et doivent être laissés de côté. La seule méthode à la fois directe et précise est celle des densités-limites qui donne d'après les gaz Az²O, AzO et Az², pour le poids atomique de l'azote les valeurs 13,999, 14,006 et 14,008, dont la moyenne se confond presque avec le nombre 14,005 indiqué en 1898.

CHIMIE PHYSIQUE. — Iodure mercurique : calorimétrie et cryoscopie. Note (1) de M. Guinchant, présentée par M. Haller.

L'étude des propriétés électriques de l'iodure mercurique m'a amené à déterminer quelques constantes thermiques de ce corps, en particulier la chaleur de fusion. J'ai profité de ces déterminations pour rechercher, comme je l'avais fait dans le cas du sulfure d'antimoine (²), si les lois cryoscopiques de Raoult et de van't Hoff s'appliquent à température élevée. Les méthodes employées sont à peu près celles décrites dans le précédent Mémoire.

Les quantités de chaleur mesurées directement ont servi à calculer en grandes calories les quantités de chaleur Q_0^t fournies par $1^{\log t}$ d'iodure, en passant de t^o à 0^o .

Iodure rouge.:
$$Q_0^{55} = 2,304$$
 $Q_0^{100,2} = 4,070$
Iodure jaune.: $Q_0^{168,5} = 8,381$ $Q_0^{196,5} = 9,662$ $Q_0^{205} = 10,016$ $Q_0^{247} = 11,887$
Iodure fondu.: $Q_0^{267} = 22,861$ $Q_0^{288} = 24,102$ $Q_0^{327} = 26,183$

Les valeurs correspondant à un même état déterminent une ligne droite : la différence des valeurs de Q à la température t d'un changement d'état représente la chaleur latente.

On en déduit pour la chaleur latente de fusion à 250°.

$$L = 9,79.$$

Les nombres précédents fournissent en outre les constantes suivantes :

Chaleur	spécifique	de l'iodure	mercurique	solide rouge	0,0406
))		, »	jaune	0,0446
))		· »	fondu	0,0554

Chaleur de transformation de 1^{kg} d'iodure jaune en iodure rouge à 130°... 1^{Cal},53 Les chaleurs spécifiques à l'état solide et la chaleur de transformation ont déjà été déterminées par d'autres expérimentateurs: les nombres obtenus par les mêmes méthodes sont concordants (Regnault, Schwarz) (3).

(°) Guinchant et Chretien, Comptes rendus, t. CXXXVIII, 1904, p. 1269; Assoc. franç. pour l'avanc. des Sciences, 1904, p. 439.

⁽¹⁾ Présentée dans la séance du 17 juin 1907.

⁽³⁾ Schwarz, Beiträge zur Kenntnis der umkehrbaren Umwandlungen polymorpher Körper, 1892-1894; Göttingen (Gekrönte Preisschrift), p. 21.

Cryoscopie. — La chaleur de fusion précédente donne pour la constante cryoscopique la valeur théorique

$$K = \frac{0.0198 \text{ T}^2}{L} = 550.$$

J'ai cherché la valeur expérimentale de cette constante en étudiant la température de congélation de solutions diluées dans l'iodure mercurique.

Pour éviter autant que possible les doubles décompositions, qui changeraient la nature et le poids du corps dissous, on ne peut employer que des iodures ou des composés simples du mercure. Le Tableau suivant résume mes expériences : C est l'abaissement de la température de congélation, P le poids de substance dissoute dans 100% d'iodure, $\mathbf{K} = \begin{pmatrix} \mathbf{C} \\ \mathbf{P} \end{pmatrix}_0 \mathbf{M}$ la constante cryoscopique expérimentale égale au produit du poids moléculaire par la valeur vers laquelle tend $\frac{\mathbf{C}}{\mathbf{P}}$ pour une solution infiniment diluée $\mathbf{P} = \mathbf{0}$; cette valeur a été calculée graphiquement en prolongeant la droite qui joint les points correspondant aux plus petites valeurs de \mathbf{P} .

Iodure de plomb	P = 6,52	P = 3,26	n	»	D
$Pb I^2 = 460$	$C = 3^{\circ}, 8$	$C = 2^{\circ}, 6$	>>	n	K = 565
Iodure d'argent	P = 6,36	P = 3,44	P = 1,703	n _))
AgI = 235	$C = 11^{\circ}, 5$	$C = 6^{\circ}, 8$	$C = 3^{\circ}, 6$	»	K = 53o
Iodure de potassium	P = 2,84	P = 2,144	P = 1,55	P = 0,798))
Kl = 166	$C = 12^{\circ}, 3$	$C = 7^{\circ}, 2$	$C=5^{\circ}$, 1	$C = 2^{\circ}, 8$	K = 535
Iodure mercureux	P = 9,27	P = 4,62	»	»	D
$Hg^2 I^2 = 654$	$1 C = 7^{\circ}, 4$	$C = 3^{\circ}, 7$	20	»	K = 540

Ces valeurs de K sont très concordantes, eu égard au peu de précision que comportaient les lectures du thermomètre divisé en degrés; elles se confondent pratiquement avec la valeur théorique.

L'oxyde mercurique, le chlorure mercureux et le chlorure mercurique donnent, en dissolution dans l'iodure mercurique, la même anomalie que les sels en dissolution dans l'eau : le poids moléculaire déduit de la valeur normale de K est beaucoup trop petit, ou la valeur de K calculée avec le poids moléculaire normal est beaucoup trop grande. Ainsi j'ai obtenu :

```
Pour l'oxyde mercurique : Hg O = 216...... K = 850
Pour le chlorure mercurique : Hg Cl^2 = 271.... K = 970
Pour le chlorure mercureux : Hg^2Cl^2 = 471... K = 1070 = 535 \times 2
```

Une étude plus complète est nécessaire pour donner une interprétation probable de ces anomalies très intéressantes.

En résumé, pour les corps donnant un abaissement normal du point de congélation, la constante K de Raoult concorde toujours avec la constante théorique de van't Hoff, quelle que soit la température de congélation du dissolvant. Au contraire, la seconde loi empirique de Raoult $\frac{K}{M'}=0,50$, grossièrement vraie pour les dissolvants à poids moléculaires voisins, ne s'applique plus du tout aux dissolvants dont les températures de congélation sont très différentes, tels que Sb²S³, Al, Pb, Hg l². D'après la loi empirique de M. de Forcrand (†) le rapport $\frac{L}{T}$ doit être constant et voisin de 10; en portant cette valeur dans la formule de van't Hoff on devrait avoir

$$\frac{1}{T} \frac{K}{M'} = 0,00198.$$

En fait, la quantité $\frac{1}{T}\frac{K}{M'}$ oscille entre des limites aussi étendues que la seconde constante de Raoult $\frac{K}{M'}$; elle ne peut sans interprétation arbitraire être considérée comme constante.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur l'acide diglycolique et ses homologues.

Note de MM. E. Jungfleisch et M. Godchot.

En généralisant la réaction employée par nous antérieurement pour obtenir l'acide dilactylique (Comptes rendus, t. CXLIV, p. 979), nous avons pu préparer l'acide diglycolique et une série d'homologues de cet acide. La présente Note est relative aux premiers termes de cette série.

Ces homologues de l'acide diglycolique renferment un ou plusieurs atomes de carbone asymétriques; ils paraissent donc devoir être dédoublables en composés actifs; en outre, les réactions qui leur donnent naissance se produisant à des températures assez basses, des groupements actifs semblent pouvoir être introduits dans leurs molécules lors de leurs formations.

Acide diglycotique: CO²H - CH² - O - CH² - CO²H. - Cet acide, terme le plus simple de la série, peut s'obtenir, sous forme d'éther diéthy-

⁽¹⁾ DE FORGRAND, Ann. de Chim, et de Phys., t. XXVII, 1903, p. 384, et t. XXVIII, p. 6.

lique, par la réaction qui nous a fourni l'éther dilactylique (loc. cit., p. 979), c'est-à-dire en traitant, dans l'éther anhydre, une molécule de glycolate d'éthyle sodé par une molécule de monochloracétate d'éthyle:

$$\begin{array}{l} {\rm C^2\,H^5 - CO^2 - CH^3 - Cl + O\,Na - CH^2 - CO^2 - C^2\,H^5} \\ = {\rm Na\,Cl + C^2H^5 - CO^2 - CH^2 - O - CH^2 - CO^2 - C^2\,H^5}. \end{array}$$

On isole l'éther diglycolique par distillation fractionnée, dans le vide, du produit de la réaction, lavé à l'eau et séché. Cet éther bout à 129°-130°, sous 20^{mm}. Par saponification, il fournit l'acide diglycolique, identique à celui obtenu par Heintz (*Ann. der Chemie*, t. CXLIV, p. 91) dans l'action, à haute température, des alcalis sur l'acide monochloracétique.

Acide méthyldiglycolique : $CO^2H - (CH^3)CH - O - CH^2 - CO^2H$. — Ce nouveau composé est un éther-oxyde glycolique et lactique. Nous avons obtenu son éther diéthylique en suivant deux voies différentes : 1° action du glycolate d'éthyle sodé sur l' α -bromopropionate d'éthyle; 2° action du lactate d'éthyle sodé sur le chloracétate d'éthyle

$$\begin{split} &C^2\,H^5-CO^2-(CH^3)\,CH-Br+Na\,O-CH^2-CO^2-C^2\,H^5\\ &=Na\,Br+C^2\,H^5-CO^2-(CH^3)\,CH-O-CH^2-CO^2-C^2\,H^5\,;\\ &C^2\,H^5-CO^2-CH^2-CI+Na\,O-CH(CH^3)-CO^2-C^2\,H^5\\ &=Na\,CI+C^2\,H^5-CO^2-CH^2-O-CH(CH^3)-CO^2-C^2\,H^5. \end{split}$$

Le méthyldiglycolate diéthylique est un liquide insoluble dans l'eau, bouillant à 122°-125° sous 20^{mm}. Sa densité est 1,0743 à 20°. En le soumettant au traitement indiqué antérieurement pour produire l'acide dilactylique au moyen de l'éther dilactylique (*loc. cit.*, p. 980), nous avons obtenu l'acide méthyldiglycolique. Celui-ci cristallise, par concentration lente de sa solution sirupeuse. Il est fort soluble dans l'éther ou l'alcool, peu soluble dans la benzine. Il est très hygroscopique; sec, il fond vers 30°. Ses sels alcalins et alcalino-terreux sont très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Distillé, même dans le vide, il perd de l'eau et se change partiellement en anhydride, dans une réaction compliquée. On obtient plus facilement et plus régulièrement l'anhydride méthyldiglycolique en chauffant l'acide sec, en présence d'un excès de chlorure acétique; lorsque le dégagement de gaz chlorhydrique a cessé, on distille le produit dans le vide, en isolant ce qui passe vers 120°-125°, sous 20^{mm}. L'anhydride méthyldiglycolique,

$$O \leftarrow CH^2 - CO \rightarrow O$$
,

est liquide, sirupeux; il bout à 122°-125° sous 25mm. Sa densité est 1,2729 à 20°. Au contact de l'eau, il régénère l'acide méthyldiglycolique. Traité par l'ammoniaque, il fournit le corps dont il sera parlé plus loin sous le nom d'imide méthyldiglycolique.

En soumettant l'éther méthyldiglycolique au contact prolongé de l'ammoniaque aqueuse et concentrée, cet éther se dissout lentement. Par évaporation de la liqueur, dans le vide, à froid et en présence de l'acide sulfurique, on obtient le diamide méthyldiglycolique, $AzH^2 - CO - CH(CH^3) - O - CH^2 - CO - AzH^2$. Ce diamide est cristallisé; on le purifie aisément, par cristallisation dans un mélange d'alcool et d'acétone. Il constitue de petits prismes fusibles à 126°; il est très soluble dans l'eau.

Chauffé au-dessus de son point de fusion, vers 150°, le diamide méthyldiglycolique perd de l'ammoniaque, pour donner vraisemblablement l'imide méthyldiglycolique, mais celui-ci est souillé des produits de diverses réactions secondaires. Si l'on met en contact du gaz ammoniac sec et de l'anhydride méthyldiglycolique, en solution benzénique, une réaction s'accomplit avec dégagement de chaleur; il se précipite une matière transparente, dure, vitreuse, que nous n'avons pas réussi à faire cristalliser et qui cependant a fourni à l'analyse des chiffres voisins de ceux qui correspondent à l'imide méthyldiglycolique.

Acide dilactylique: CO²H - (CH³)CH - O - CH(CH³) - CO²H. - Nous avons fait connaître un mode de production régulier de cet acide, antérieurement signalé par MM. Tanatar et Tschelebiew (Comptes rendus, t. CXLIV, p. 979). Après avoir indiqué les propriétés de cet acide, nous avons décrit son anhydride ainsi que quelques-uns de ses dérivés. L'éther dilactylique, mis en contact, à froid, avec une solution aqueuse et concentrée d'ammoniaque, se dissout peu à peu et se transforme en diamide dilactylique,

$$AzH^2-CO-(CH^3)CH-O-CH(CH^3)-CO-AzH^2.$$

On isole ce dernier en évaporant la solution dans le vide, sur l'acide sulfurique; on purifie le résidu cristallin par des cristallisations dans un mélange d'alcool et d'éther. Le diamide forme des tables larges et minces, incolores; il fond à 156°. L'eau et l'alcool le dissolvent facilement; il est peu soluble dans l'éther ou la benzine.

Chauffé au-dessus de son point de fusion, vers 160°-170°, le diamide dilactylique perd facilement 1^{mol} d'ammoniaque en produisant l'imide correspondant. On purific celui-ci par des cristallisations dans la benzine.

CH³ CH = CO
L'imide dilactylique, O
$$AzH$$
, constitue des cristaux pris-
CH³ = CH = CO

matiques, incolores, volumineux, fusibles à 122°. Il est soluble dans l'eau et l'alcool, très peu soluble dans l'éther.

L'acide dilactylique présente, dans sa formule, deux carbones asymétriques. Il forme, avec divers alcaloïdes actifs, des sels nettement cristallisés qui permettent d'espérer la séparation des acides dilactyliques actifs.

CHIMIE ORGANIQUE. — Synthèses au moyen des dérivés organo-métalliques mixtes du zinc. Cétones non saturées αβ-acycliques. Note de MM. E.-E. BLAISE et M. MAIRE, présentée par M. A. Haller.

La seule méthode qui existe actuellement pour la préparation des cétones non saturées αβ de la série acyclique consiste, comme on sait, à condenser les aldéhydes et les cétones. Cette méthode, d'une part, ne présente pas de caractère vraiment général et, d'autre part, elle conduit, dans le plus grand nombre de cas, à des mélanges difficilement séparables. Nous avons montré que les cétones non saturées vinylées peuvent se préparer facilement en faisant réagir le chlorure de β-chloropropionyle sur les dérivés organométalliques mixtes du zinc et traitant par la diéthylaniline la cétone β-chloréthylée qui prend ainsi naissance. Nous avons donc cherché une méthode générale de synthèse reposant sur l'emploi des mêmes dérivés organométalliques. Mais l'utilisation des acides β-chlorés comme matière première nous ayant paru peu avantageuse, nous avons cherché à les remplacer par les acides-alcools correspondants qu'on obtient avec la plus grande facilité en condensant les éthers des acides gras α-halogénés avec les aldéhydes ou les cétones, en présence du zinc. Lorsque la fonction alcoolique de ces acides est primaire ou secondaire, elle se laisse transformer sans difficulté en éther acétique et, dès lors, il suffit de traiter le dérivé acétylé par le chlorure de thionyle pour obtenir le chlorure d'acide correspondant. Celui-ci, par réaction sur les dérivés organométalliques mixtes du zinc, donne les cétones β-acétoxylées dont la saponification conduit directement et avec un rendement quantitatif aux cétones non saturées :

Dans le cas où la fonction alcoolique de l'acide alcool est tertiaire, il n'est pas possible de l'acétyler, car il se produit une déshydratation qui donne l'acide non saturé correspondant. Mais l'expérience montre que, dans ce cas, le chlorure de l'acide non saturé réagit sur les dérivés organométalliques mixtes du zinc pour fournir, avec de très bons rendements, la cétone non saturée correspondante. Il n'en est pas de même dans les autres cas; en effet, si la chaîne fondamentale de l'acide non saturée n'est pas suffisamment substituée, la fonction chlorure d'acide est transformée par le dérivé organométallique en fonction alcool tertiaire, que le chlorure en présence transforme à son tour en éther sel. Le rendement en cétone se trouve de ce fait considérablement diminué.

Les réactions que nous venons de signaler ont été appliquées à un assez grand nombre d'exemples et, dans tous les cas, nous avons obtenu des résultats très satisfaisants. Toutefois, nous ferons toutes réserves au sujet de la constitution des cétones acétoxylées qu'on obtient intermédiairement lors-qu'on part des chlorures des acides β -acétoxylés. Il nous paraît très vraisemblable que ces cétones acétoxylées ne répondent pas, en réalité, à la formule de constitution normale.

Nous ajouterons que nous avions antérieurement essayé de préparer les cétones non saturées en employant les dérivés organométalliques du magnésium, et en faisant réagir ceux-ci soit sur le semiorthoxalate d'éthyle, soit sur l'éther β -éthoxycrotonique. Dans le cas de l'éther semiorthoxalique, la réaction est exprimée par les schémas suivants :

$$\begin{array}{c} \mathbb{C} \Theta^{2} \mathbb{C}^{2} \mathbb{H}^{5} - \mathbb{C} (\Theta - \mathbb{C}^{2} \mathbb{H}^{5})^{2} \rightarrow \begin{array}{c} \mathbb{R} - \mathbb{C} \mathbb{H}^{2} \\ \mathbb{R} - \mathbb{C} \mathbb{H}^{2} \end{array} / \begin{array}{c} \mathbb{C} - \mathbb{C} (\Theta - \mathbb{C}^{2} \mathbb{H}^{5})^{2} \end{array} \\ \qquad \qquad \qquad \begin{array}{c} \mathbb{C} - \mathbb{C} (\Theta - \mathbb{C}^{2} \mathbb{H}^{5})^{2} \\ \mathbb{C} - \mathbb{C} \mathbb{H}^{2} - \mathbb{R} \end{array} \\ \rightarrow \begin{array}{c} \mathbb{R} - \mathbb{C} \mathbb{H}^{2} \\ \mathbb{R} - \mathbb{C} \mathbb{H}^{2} \end{array} / \begin{array}{c} \mathbb{C} - \mathbb{C} (\Theta - \mathbb{C}^{2} \mathbb{H}^{5})^{2} \end{array} \\ \rightarrow \begin{array}{c} \mathbb{R} - \mathbb{C} \mathbb{H}^{2} \\ \mathbb{R} - \mathbb{C} \mathbb{H}^{2} \end{array} / \begin{array}{c} \mathbb{C} - \mathbb{C} (\Theta - \mathbb{C}^{2} \mathbb{H}^{5})^{2} \end{array} \\ \rightarrow \begin{array}{c} \mathbb{R} - \mathbb{C} \mathbb{H}^{2} \\ \mathbb{R} - \mathbb{C} \mathbb{H}^{2} \end{array} / \begin{array}{c} \mathbb{C} - \mathbb{C} (\Theta - \mathbb{C}^{2} \mathbb{H}^{5})^{2} \end{array}$$

Elle s'effectue, en fait, suivant ces prévisions; malheureusement, il est nécessaire d'employer un grand excès de dérivé organométallique, cinq molécules; en outre, la méthode ne conduit qu'à des cétones non saturées, d'un certain type, et elle utilise une matière première assez pénible à préparer. Quant à l'action des dérivés organométalliques du magnésium sur l'éther β-éthoxycrotonique, elle conduit bien, en fait, à des cétones non saturées, mais par une voie anormale. On pouvait prévoir la série des réactions suivantes :

$$CH^{3}-C \stackrel{\bigcirc{O-C^{2}H^{5}}}{CH-CO^{2}-C^{2}H^{5}} \rightarrow CH^{3}-C \stackrel{\bigcirc{O-C^{2}H^{5}}}{CH-CO} \stackrel{\stackrel{\bigcirc{R}}{CH-CO}}{CH-CO}$$

$$\rightarrow CH^{3}-CO-CH^{2}-C \stackrel{\bigcirc{O-C^{2}H^{5}}}{CH-CO} \rightarrow CH^{2}-CO-CH=C \stackrel{\bigcirc{R}}{R}.$$

En réalité, il en est tout autrement; une seule molécule de dérivé organométallique réagit sur la fonction éther qui est transformée en fonction cétone, tandis qu'une seconde molécule élimine le groupement éthoxylé et le remplace par un alcoyle

$$CH^{3} - C \sqrt{O - C^{2}H^{5}} \rightarrow CH^{3} - C \sqrt{R - CO - R}.$$

Les rendements sont, d'ailleurs, très peu satisfaisants, et il se forme une quantité considérable de produits de polymérisation.

En résumé, ces deux dernières réactions ne présentent qu'un intérêt théorique. Au contraire, les réactions basées sur l'emploi des dérivés organométalliques mixtes du zinc constituent de bonnes méthodes de préparation et elles présentent en outre, dans leur ensemble, un grand caractère de généralité.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur quelques nouveaux dérivés bromés de la pyridine.

Note de M. L. Barthe, présentée par M. A. Haller.

L'hypobromite de soude est sans action sur la pyridine à des températures inférieures à 100°; mais si, dans volume égal de pyridine et d'hypobromite, on ajoute peu à peu, et en agitant, de l'acide chlorhydrique, c'est-à-dire si l'on produit du brome naissant, le mélange s'échauffe. Si après avoir libéré tout le brome par des affusions successives d'acide chlorhydrique, on chauffe le mélange rendu acide au réfrigérant ascendant, on obtient une liqueur d'un beau jaune d'or, répandant une odeur qui rappelle celle de la nitrobenzine. En évaporant cette solution au bain-marie, il reste un résidu cristallin composé de chlorure de sodium, de chlorate de soude et d'un produit organique bromé. Ce dernier est facilement isolé au moyen de l'alcool

absolu qui l'abandonne cristallisé, après évaporation, et au bout d'un temps assez long. La présence d'un peu de pyridine, ce qui arrive quand elle est en excès par rapport à l'hypobromite ou au brome, gêne considérablement la cristallisation.

Bromhydrate de pyridine: C⁵H⁵N, HBr. — Les cristaux blancs obtenus fondent vers 25°, en un liquide huileux qui demeure en surfusion; ils sont très déliquescents. Abandonnés à l'air sur une plaque de porcelaine poreuse, ou sur du papier buvard, ils fondent et disparaissent. Sous cloche, au-dessus de l'acide sulfurique, il y a dissociation: le brome se sépare, et la pyridine distille vers l'acide sulfurique. On conserve bien ces cristaux sous cloche au-dessus du chlorure de calcium fondu. Ils sont solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther sulfurique et le chloroforme. La solution aqueuse présente une réaction acide par suite de leur dissociation. Les alcalis déplacent la pyridine très aisément, au point qu'il est possible d'évaluer la pyridine dans la solution aqueuse de ces cristaux, à l'aide d'une solution alcaline titrée, et d'un indicateur approprié. Leurs solutions ne fournissent pas de précipité avec le chlorure de platine ou le chlorure d'or.

Les propriétés de ces cristaux et leur analyse démontrent qu'ils sont formés de bromhydrate de pyridine C⁵H⁵N, HBr.

Le dosage du brome se fait facilement, à l'état de bromure d'argent, après calcination avec la chaux. Celui de l'azote s'exécute à l'aide de la méthode Dumas. Enfin, pour le dosage du carbone, il nous a paru avantageux de retenir l'acide carbonique provenant de la combustion du carbone par l'oxyde de cuivre, dans une solution titrée et en excès d'eau de baryte contenue dans un tube à boules de Meyer.

Tribromopyridine: C⁵H³NBr³. — Si, dans le mélange de pyridine et d'hypobromite en excès, chauffé au bain-marie, on fait dégager tout le brome par affusions successives d'acide chlorhydrique, ou si, dans la liqueur jaune dont il a été question plus haut, on ajoute directement du brome jusqu'à refus, on obtient, par refroidissement du mélange, de belles aiguilles rougeâtres renfermant encore un excès de brome non fixé, qu'elles perdent par exposition à l'air, ou mieux sous cloche au-dessus de l'acide sulfurique. D'ailleurs, pour purifier ces cristaux, il suffit de les faire cristalliser dans l'alcool anhydre. La liqueur primitive qui les a fournis abandonne encore par évaporation des cristaux moins rouges, qu'on pourrait prendre pour un nouveau composé. Des analyses nombreuses et non concordantes nous ont fait connaître que ces seconds cristaux étaient formés d'un mélange d'aiguilles rougeâtres qui se déposent par refroidissement et de cristaux de bromhydrate de pyridine dont nous avons déjà parlé.

Les cristaux rouges obtenus sont très stables. Ils fondent à 89°-90°. Ils distillent sans décomposition à 230° (H = 760), en fournissant un liquide huileux qui cristallise sur les parois du verre par refroidissement.

Ils sont peu solubles dans le chloroforme et dans l'éther. Projetés dans une solution hydro-alcoolique de sublimé, ils donnent immédiatement un précipité blanc jaunâtre, grâce à la dissociation qui se produit.

L'alcool anhydre les dissout sans décomposition.

Ils précipitent par les chlorures d'or et de platine.

Ces caractères chimiques les différencient nettement des cristaux blancs déjà analysés et en font très vraisemblablement une tribromopyridine = C⁵H²NBr³, L'analyse montre d'ailleurs qu'ils répondent à cette formule.

Monobromopyridine: C⁵H⁴NBr. — Si à de la pyridine on ajoute du brome avec ménagement et qu'on évapore au bain-marie l'excès de ce dernier, on obtient un résidu gommeux. Si l'on vient à traiter ce résidu par de l'alcool anhydre, on a, après quelques mois, la solution ayant été laissée sous cloche, des cristaux incolores, un peu déliquescents, se dissociant facilement, surtout en présence des alcalis qui les décomposent immédiatement en brome et pyridine. Tant qu'ils ne se sont pas dissociés, ils paraissent indifférents au tournesol bleu et rouge. Leur solution alcoolique précipite par les chlorures d'or et de platine.

Ils fondent à 212°, en brunissant.

L'analyse leur assigne la formule d'une monobromopyridine = C5H4NBr.

Le bromhydrate de pyridine, de réaction acide, ne saurait être assimilé à la monobromopyridine, de réaction alcaline. E. Grimaux (¹) avait obtenu un bromhydrate de pyridine bibromé (C⁵H⁵NBr²)²HBr par l'action du brome sur la pyridine : ce composé fond à 126°, et E. Grimaux lui assigne cette formule par analogic avec le bromure de quinoléine qu'il avait préparé antérieurement.

Une tribromopyridine C⁵H²BrN a été signalée par Willstätter (²), qui l'a obtenue en chauffant la tétrabromotropinone avec de l'acide nitrique : elle fond à 167°-168°, et, de plus, ses propriétés sont tout à fait différentes des magnifiques cristaux rougeâtres que nous avons préparés.

Enfin, la monobromopyridine C⁵ H⁵ NBr, obtenue par nous cristallisée, se différencie de la bromopyridine d'Hofmann (³), produit accessoire de la préparation de la dibromopyridine; le produit d'Hofmann, préparé également par G. Ciamician et Dennstedt (⁴) en faisant agir le bromoforme sur le pyrrol potassé, est une huile distillant à 169°, 5 à la pression ordinaire. Enfin, la monobromopyridine de G. Ciamician et P. Silber (⁵), résultat de l'action du brome sur le chlorhydrate de pyridine, est une huile distillant à 174°.

Les trois dérivés bromés de la pyridine que nous signalons dans cette Note ne paraissent donc pas encore avoir été préparés.

⁽¹⁾ E. GRIMAUX, Bull. Soc. chim., t. XXXVIII, 1882, p. 124.

⁽²⁾ WILLSTÄTTER, in BEILSTEIN, Chim. org., t. IV, p. 106.

⁽³⁾ HOFMANN, in BEILSTEIN, Chim. org., t. IV, p. 106.

⁽⁴⁾ G. CIAMICIAN et DENNSTEDT, Ber. der d. ch. G., t. XV, 1882, p. 1172.

⁽⁵⁾ G. CIAMICIAN et P. SILBER, Ber. der d. ch. G., t. XVIII, 1886, p. 721.

CHIMIE ORGANIQUE. — Action de quelques éthers γ et δ -bromés sur les éthers cyanacétique, malonique et méthylmalonique. Formation d'acides cyclopropane-carboniques. Note de M. G. Blanc, présentée par M. A. Haller.

Dans un travail d'ensemble sur la synthèse de certains acides bibasiques (¹), j'ai montré qu'on pouvait, en réduisant par le sodium et l'alcool les anhydrides de la série succinique et glutarique, obtenir des lactones avec un rendement assez avantageux pour en faire des matières premières abordables pour des travaux subséquents. J'ai également montré que, si l'on s'adresse à un acide dissymétrique, on a toujours un mélange de deux lactones provenant de la réduction de l'un ou l'autre carboxyle. C'est ainsi que l'acide isopropylsuccinique, par exemple, conduit aux deux lactones :

$$\begin{array}{c|c} CH^2 \\ CH^2 \\ CH^2 - CH^2 \\ \end{array} O \qquad \text{et} \qquad \begin{array}{c} CH^3 \\ CH^2 \\ \end{array} CH - CH - CH^2 \\ CH^2 - CO \\ \end{array} O.$$

Ce mélange de lactones peut être converti par l'action successive du pentabromure de phosphore et de l'alcool absolu en éthers γ ou δ -bromés, selon qu'on s'adresse à une γ ou une δ -lactone. Enfin, ces éthers bromés réagissent facilement avec les dérivés sodés des éthers cyanacétique, malonique ou méthylmalonique.

Toutefois, pour les éthers γ -bromés, il y a une différence essentielle entre ceux qui dérivent des lactones du type (I) et ceux qui dérivent des lactones du type (II).

Avec les premiers, il se produit la condensation prévue, par exemple,

$$\begin{array}{c} \text{CH3} \\ \text{CH3} \\ \text{CH$^{.}$} \\ \text{CH$^{.}$} \\ \text{CH$^{.}$} \\ \text{CH$^{.}$} \\ \text{CH2} \\ \text{CH2} \\ \text{CH2} \\ \text{CH$^{-}$} \\ \text{CH$^{-}$} \\ \text{CH$^{-}$} \\ \text{CH$^{-}$} \\ \text{CH$^{-}$} \\ \text{CH$^{-}$} \\ \text{CH2} \\ \text{CO2} \\ \text{C2} \\ \text{C2$

C'est ainsi que la méthode que j'ai imaginée se prête à l'obtention des

⁽¹⁾ Synthèses d'acides bibasiques (Bull. Soc. chim., 3º série, t. XXXIII, p. 879 à 911).

acides bibasiques de la série glutarique ou adipique α-alcoylés ou αα-dialcoylés.

Au contraire, avec les seconds (dérivés du type II), il y a simplement élimination de HBr avec formation d'un éther cyclopropane-carbonique ainsi qu'il va être montré dans cette Note.

On aura, par exemple,

$$\begin{array}{c}
CH^{2} \\
CH^{3}
\end{array}
CH.CH - CH^{2}.Br \\
CH^{2} - CO^{2}C^{2}H^{5} + NaCH CO^{2}C^{2}H^{5} \\
CH^{2} - CO^{2}C^{2}H^{5} + CH^{3}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
CO^{2}C^{2}H^{5} \\
CO^{2}C^{2}H^{5}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
CH - CO^{2}C^{2}H^{5}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
CH - CO^{2}C^{2}H^{5}
\end{array}$$

Acide 2.2-diméthylcyclopropane-carbonique :

$$\begin{array}{c|c}
CH^3 & C - CH^2 \\
CH^3 & C - CH^2
\end{array}$$

$$CH - CO^2 H$$

L'éther de cet acide se forme, lorsqu'on traite par le cyanacétate d'éthyle sodé, par le malonate ou le méthylmalonate d'éthyle sodés, l'éther γ-bromé résultant de l'action successive du pentabromure de phosphore et de l'alcool sur le mélange des lactones formées dans la réduction de l'acide αα-diméthylsuccinique. L'éther 2.2-diméthyl-γ-bromobutyrique se condense avec l'éther sodé en donnant un éther cyanodicarbonique ou tricarbonique; au contraire, l'éther 3.3-diméthyl-γ-bromobutyrique perd BrH en donnant l'éther 2.2-diméthylcyclopropane carbonique. Ce corps bout à 90° sous 15^{mm}; l'acide correspondant est une huile d'odeur butyrique très prononcée bouillant à 100° sous 10^{mm}. Ce corps est extrêmement stable vis-à-vis du permanganate même à la température ordinaire. La décoloration ne se produit qu'après plusieurs heures.

L'amide (CH3)2C3H3COAzH2 cristallise dans l'alcool en tables fusibles à 177°; elle est notablement soluble dans l'eau.

Acide 2.1. isopropylcyclopropane-carbonique :

$$CH^3$$
 CH. CH CH^2 CH CH^3 CH

Son éther s'obtient comme le précédent à partir de l'acide isopropylsuccinique. Il bout à 95°-100° sous 10^{mm}. L'acide lui-même est une huile d'odeur butyrique désagréable; il bout à 115° sous 15^{mm}.

Il est aussi stable vis-à-vis du permanganate que son homologue inférieur.

Son amide C³H7C³H4COAzH2 est en tables fusibles à 1660-1670. Son anilide C³H7C³H4COAzHC6H5 se présente en aiguilles solubles dans l'alcool, très peu solubles dans l'éther de pétrole, fusibles à 1170.

Cet acide est très probablement identique à l'acide obtenu par Ipatieff (1) en con-

densant le bromure d'isoamylène avec le malonate d'éthyle sodé.

Acide diméthyl-3, 3-penténoïque-(4.5):

Le produit de condensation de l'éther diméthyl-3.3-8-bromovalérique avec le malonate ou le méthylmalonate d'éthyle sodé renferme, à côté de l'éther tricarboné attendu, une portion qui bout à 90° sous 8^{mm}.

La saponification de cet éther fournit un acide huileux qui bout à 112º-115º

sous 12mm et dont l'amide fond à 98°.

Cet acide est oxydé instantanément par le permanganate en solution alcaline à la température de — 5°. Le produit d'oxydation renferme principalement l'acide αα-diméthylsuccinique, ce qui démontre sa constitution.

Il ne s'est donc pas formé, dans ce cas, d'anneau tétraméthylénique.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Sur la saccharification de l'amidon soluble par l'extrait d'orge. Note de MM. A. Fernbach et J. Wolff, présentée par M. Roux.

L'un de nous a montré dans une Note antérieure (Comptes rendus, 17 juin 1907) que les dextrines les plus résistantes, qui proviennent de la saccharification de l'empois d'amidon par l'extrait de malt, ne peuvent pas être transformées en maltose par l'extrait d'orge à la température de 45°.

Si, au lieu d'opérer à 45°, on abaisse la température à 30°, les choses se passent d'une manière tout à fait différente, et, pourvu qu'on poursuive l'expérience pendant un temps suffisant, on observe la dextrinisation progressive de l'amidon et sa transformation en maltose. Comme l'extrait d'orge est presque totalement dénué de propriétés liquéfiantes, nous avons employé des empois liquéfiés au préalable par chauffage à 150°. D'autre part, nous nous sommes demandé si l'extrait d'orge ne peut pas subir des modifications analogues à celles que MM. Maquenne et Roux ont observées pour l'extrait de malt (Comptes rendus, t. CXLII, p. 1387), c'est-à-dire

⁽¹⁾ IPATIEFF, Journal de la Soc. phys. chim. russe, t. XXXIV, 1902, p. 351.

acquérir par une conservation prolongée des propriétés qu'il ne possède pas à l'état frais.

Pour résoudre ces questions, nous avons préparé deux ballons renfermant chacun 4g de fécule, très voisine de la neutralité, dans 370cm³ d'eau, qui ont été additionnés, après chauffage à 150°, l'un de 30cm³ d'extrait d'orge frais à 10 pour 100, l'autre de 30cm³ d'une macération de la même orge, préparée dans les mêmes conditions, et conservée sous le toluène depuis 25 jours. Les volumes des deux ballons ont été ramenés, après cette addition, exactement à 400cm³. Le maltose a été dosé à diverses époques sur des échantillons prélevés dans ces ballons, et le chiffre trouvé a été corrigé de celui fourni par des ballons témoins renfermant les extraits d'orge correspondants. Voici les résultats de ces expériences exprimés en maltose pour 100 de fécule (¹).

			Coloratio	Extr. d'orge frais.		Extrait d'orge de 25 jours.		
Temps.			Extr. frais.	Extr. conservé.	I.	11.	I.	II.
20 ł	eur	es	Violet	Violet	76,85	73,7	76,85	73,7
44))		Rouge	Violet	80,8	75,9	80,8	75,9
, 68	>>	• • •	Rouge	Incolore	84,5	76,45	92,2	83,45
92))		Brun	>>	86,4	77,57	94,9	84,0
116))		Brun pâle)) *	87,9	78,35	95,9	84,6
164	>>		Jaune brun	. »	89,4	82,38	97,0	88,9
212	>>		Incolore	»	92,1	87,8	100,2	92,0
332	>>	* * *	>>	»	94,9	3)	103,5))

Nous nous sommes assurés qu'avec le temps on peut arriver exactement aux mêmes résultats quel que soit l'amidon soluble employé.

Il résulte donc de ces expériences qu'avec l'extrait d'orge, en opérant dans des conditions convenables de température et de milieu, on arrive à transformer en maltose, comme avec l'extrait de malt, les dextrines les plus résistantes; seulement, l'action est beaucoup plus lente, ce qui tient à ce que les diastases de l'extrait d'orge sont beaucoup moins énergiques que celles de l'extrait de malt. Voici en effet une expérience qui prouve que ce n'est pas la quantité de diastase qui joue un rôle dans le phénomène observé.

Nous avons fait agir, sur 25^{cm²} d'une solution à 2 pour 100 d'amidon soluble absolument neutre : d'une part de l'extrait de malt (1^{cm²} et 2^{cm³}); d'autre part, de l'extrait

⁽¹⁾ Les chiffres des colonnes I ont été obtenus par la méthode habituelle de décoloration de la liqueur de Fehling; ceux des colonnes II par la méthode de Mohr, modifiée par M. Bertrand (Bul. Soc. chim., t. XXXV, 1906, p. 1285).

d'orge frais (10^{em³}) et conservé pendant 60 jours (10^{em³}). Après 3 heures de séjour à 45°-46°, nous avons trouvé les quantités suivantes de maltose :

	cm.			g ,
Avec	I	extrait de mal	t	0,420
Avec	2	»		0,424
Avec	10	extrait d'orge	frais	0,298
Avec	10	·))	de 60 jours	0,289

Un autre fait inattendu qui résulte de nos expériences, et qui nous semble très digne de remarque, c'est que l'extrait d'orge, frais ou conservé, peut transformer à 30° des dextrines sur lesquelles il ne peut agir à 45°. A cette dernière température, il laisse un résidu de dextrine stable, de même que l'extrait de malt en laisse un au-dessus de 60°. On sait, depuis les travaux de Lintner et Eckhardt (Journ. prakt. Chem., t. XLI, 1890, p. 41) que l'optimum de température des deux diastases est différent lorsqu'il s'agit de la formation de maltose dans la phase rapide de la saccharification; il est également différent au point de vue de la transformation en maltose des dextrines résistantes.

MINÉRALOGIE. — Sur les roches alcalines de l'Afrique centrale.

Note (1) de M. R. Chudeau, présentée par M. A. Lacroix.

Depuis quelques années déjà, on a signalé dans le Centre africain l'existence d'une province pétrographique caractérisée par des roches riches en alcalis, pauvres en chaux et en magnésie.

Les principaux gisements sont M'bourao (vers 10° lat. N., 12° long. E.) (Hubert, Comptes rendus, 1904), Gouré (A. Lacroix, Comptes rendus, 2 janvier 1905), Zinder, Iférouane, le flanc méridional du Tassili des Azdjer (Gentil, in Foureau, Doc. Sc. de la Mission saharienne, 1905). J.-B.-M. Flamand (Bulletin du Comité de l'Afrique française, 1903) avait indiqué des roches analogues dans l'Ahaggar.

Les matériaux que j'ai rapportés permettent de préciser les conditions de gisement de quelques-unes de ces roches et de limiter cette province vers l'Ouest.

La rhyolite d'In Zize (23° lat. N., 0° long.) contient, dans une pâte à quartz globulaire, de grands cristaux de quartz et d'orthose; elle est riche

⁽¹⁾ Présentée dans la séance du 24 juin 1907.

en amandes avec larges sphérolithes de feldspath passant à la micropegmatite, mais ne contient pas les éléments caractéristiques de la province alcaline, qui commencerait à l'Ahaggar.

La phonolite ægyrinique de l'Adjellela (vers 23° lat. N., 3° long. E.) avec cristaux distincts de néphéline, s'y rattache certainement.

L'Adjellela est un plateau basaltique, protégé par des coulées de phonolite dont la puissance considérable dépasse 100^m. La base de ces coulées est à 150^m au-dessus des vallées voisines et la partie inférieure du plateau est formée de granulite rose et d'un granite porphyroïde, coupés de filons d'une pegmatite à gros feldspaths. Cette profondeur de l'érosion ne permet pas de préciser l'àge de la coulée, mais indique qu'elle est assez ancienne (Miocène supérieur? Pliocène?).

L'activité volcanique dans l'Ahaggar a été de longue durée; on trouve des coulées à diverses hauteurs au-dessus des vallées. Celle de l'Adjellela est une des plus hautes; la plus jeune que j'ai vue descend de l'Adrar Ouan R'elachem (23° lat. N., 2° long. E.) jusqu'à Silet. Les basaltes sont dans la vallée même de l'oued Ir'ir'i, par suite récents (¹). Roche (Rolland, Géologie du Sahara algérien, 1890, p. 247) en a signalé d'aussi jeunes dans la région de l'Éguéré (26° lat. N., 3° long. E.) au nord de l'Ahaggar.

Dans l'Aïr, Gentil a décrit un granite (683), une phonolite (714) et un trachyte (718) alcalins. Je puis y ajouter une rhyolite provenant d'Asoday (ramassée dans l'oued), à structure fluidale très nette, riche en boutonnières (autopneumatolyse) à structure sphérolithique d'orthose sodique, avec microlites et cristallites de riébeckite. Le centre de la boutonnière est parfois occupé par des cristaux d'albite, d'ægyrine et de quartz. Elle se rapproche de la rhyolite d'Hadjer-el-Hamis (Lacoin, Bull. Soc. géolog. de France, 4° série, t. III, 1903) et surtout des roches provenant de l'Afar (Arsandaux, Contribution à l'étude des roches alcalines de l'Est africain, 1906, p. 48-50).

Le caractère volcanique des montagnes de l'Aïr est connu depuis les voyages de Barth (1850) et de von Bary (1877). Quelques cratères sont encore reconnaissables et plusieurs coulées sont au niveau des oueds, près d'Aoudéras notamment, dans le sud de l'Aïr. Plus au nord, près d'Iférouane, l'oued Kadamellet traverse un plateau d'une cinquantaine de mètres d'élé-

⁽¹⁾ La fréquence, le long des oueds du Sahara, de tombeaux, dont quelques-uns au moins contiennent des objets de fer, montre bien que, jusqu'à une époque peu reculée, ces oueds ont coulé.

vation, couronne par une coulée, épaisse de 10m, de basalte doléritique à

structure ophitique.

Dans une Note récente (La Géographie, mai 1907), j'ai insisté sur le caractère très particulier des reliefs de l'Aïr. Il y a un contraste très net entre les parties basses stratifiées, qui sont des pénéplaines très usées, et les parties hautes éruptives, à peine touchées par l'érosion. Ceci ne peut guère s'expliquer que par des phénomènes de construction; les sommets sont des dômes récents et l'érosion n'a pas eu le temps de raccorder leur topographie à celle de la pénéplaine. Bien que l'Aïr soit à la limite des pluies tropicales, il y pleut tous les ans ; le massif volcanique de l'Aïr est donc jeune.

Les microgranites que le commandant Moll a rapportés de Gouré ont été décrits (A. Lacroix, loc. cit.). Ils occupent toute la province du Mounyo, longue d'une cinquantaine de kilomètres du nord au sud et large d'une trentaine. Les petits massifs d'Yamia, près duquel Foureau note des granites roses et bleuâtres (loc. cit., p. 660) et de Mia que j'ai vu de loin,

au sud-est du Mounyo, sont probablement de même nature.

Le Mounyo est constitué par une série de cuvettes qu'entourent des mamelons hauts de 60^m à 80^m, constitués entièrement par les microgranites. Le fond des cuvettes renferme quelques alluvions correspondant à des mares d'hivernage, mais il est surtout occupé par une couche de sable qui monte à mi-côte des mamelons. Ce sable est uniquement quartzeux au moins sur une assez grande épaisseur; il n'a pas du tout les caractères d'une arène granitique. Malgré cet ensablement, on trouve parfois, au fond des cuvettes, un granite de même composition que la roche de Gouré, ce qui semble indiquer que le Mounyo est constitué par un massif de granite dont les microgranites seraient la forme de bordure.

Il semble que chaque cuvette, malgré ses petites dimensions, constitue un bassin hydrographique fermé; si ce fait, que l'état, encore peu avancé de l'étude topographique du Mounyo, ne permet pas d'affirmer en toute sécurité, est exact, il serait une preuve très forte du peu d'ancienneté des microgranites de Gouré.

Je n'ai vu qu'en un seul point les relations des microgranites avec les terrains sédimentaires : à 200^m environ au nord du poste de Gouré, on trouve des grès et des argiles en couches horizontales qui, quelques kilomètres plus loin, vont disparaître, en concordance, sous les grès du Koutous; elles appartiennent donc à la partie supérieure des grès du Tegama, c'est-à-dire au Crétacé. Jusqu'à une dizaine de mètres des microgranites, ces strates, légèrement disloquées, sont injectées de filous de quartz et

passent aux micaschistes. Je n'ai d'ailleurs pu trouver dans les bancs à gros éléments des grès du Koutous aucun galet attribuable aux roches du Mounyo. Les roches de l'Afar sont certainement postkiméridgiennes; celles de Gouré, postturoniennes. Il est probable qu'elles sont beaucoup plus récentes et que, comme les roches d'Hadjer-el-Hamis et de l'Aïr, avec lesquelles elles présentent tant d'analogie, elles sont tertiaires.

Il en est probablement de même des roches de Zinder; près de Tirminy (25^{km} ouest de Zinder) elles disparaissent et font place à des grès crétacés. L'ensablement ne m'a pas permis de voir le contact.

ZOOLOGIE. — Sur une nouvelle Myxosporidie parasite de la Sardine. Note de MM. L. Léger et E. Hesse, transmise par M. Alfred Giard.

Au cours de nos recherches de parasitologie sur les Poissons, nous avons observé, dans la vésicule biliaire des Sardines (Clupea pilchardus Walb. = Alosa sardina Cuv.) de la Méditerranée, une nouvelle Myxosporidie qui, par l'ensemble de ses caractères, mérite, croyons-nous, de constituer un genre nouveau. En raison de la forme de la spore nous lui donnons le nom générique de Coccomyxa et nous la distinguerons sous le nom spécifique de C. Morovi, la dédiant à notre ami Th. Moroff qui a bien voulu recueillir pour nous du matériel nécessaire à son étude.

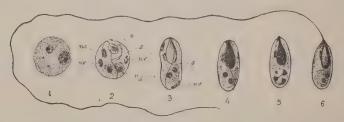
Nous n'avons trouvé ce parasite que dans des Sardines pêchées au large de la baie de Cavalière (Var) pendant les premiers jours de mai. Il était toujours en compagnie de *Ceratomyxa truncata* Thélohan, Myxosporidie connue depuis longtemps chez ce Poisson; mais, tandis que cette dernière espèce est des plus fréquentes dans les Sardines de la Méditerranée, *Coccomyxa* est au contraire extrêmement rare.

Le parasite se rencontrait dans le liquide biliaire surtout sous forme de spores nombreuses, libres, mûres ou en voie de développement et, plus rarement, à l'état végétatif. La spore étant l'élément le plus caractéristique de cet organisme, nous la décrirons tout d'abord.

La spore de Coccomyxa ovoïde, à paroi lisse, sans aucune espèce d'appendice, rappelle beaucoup celle des Microsporidies, mais elle est plus grosse, car elle atteint en moyenne 14^{\mu} de long sur 5^{\mu} à 6^{\mu} de large (fig. 4 et 5). Au pôle antérieur se trouve une capsule polaire unique, piriforme, très grande (6^{\mu}), atteignant près de la moitié de la longueur de la spore et montrant à sa surface le noyau capsulaire longtemps persistant. Un filament spiral de 170^{\mu}, c'est-à-dire 12 fois plus long que la spore, jaillit assez facilement de la capsule suivant une direction rectiligne ou à peine ondu-

lée (1). Le sporoplasma occupe la moitié postérieure de la spore. Il est constitué par un plasma assez fortement chromatique, sans vacuole, avec deux noyaux sphériques à réseau chromatique condensé (fig. 3 et 4). Dans certaines spores, le sporoplasma possède quatre noyaux plus petits provenant de la division des deux premiers et reliés deux à deux par un fin tractus chromatique (fig. 5).

La paroi de la spore est formée par deux valves dont la ligne de suture, quelque peu ondulée, est légèrement oblique par rapport au grand axe. Chacune des valves dérive, comme chez les autres Phænocystes, d'une cellule valvaire dont le noyau reste assez longtemps visible sur les côtés de l'élément (nv, fig. 3).



Coccomyxa Morovi Léger et Hesse (X, 1000): nv, noyaux des cellules valvaires; ng, noyaux du sporoplasma; nc, noyau de la cellule capsulaire; c, capsule en voie de formation; s, ligne de suture des valves.

Les sporoblastes que l'on rencontre également libres dans le liquide biliaire, mais dont nous n'avons pu suivre les premiers stades du développement, sont monosporés. Ce sont des masses sphériques $(fig.\ 2)$ de 11th de diamètre qui montrent les deux cellules valvaires (nv) larges enveloppant la masse sporoplasmique avec ses deux noyaux (ng) apparus de très bonne heure et la cellule capsulogène (nc), dans laquelle commence à se différencier la capsule (c). Peu à peu les cellules valvaires se rétractent, enserrant capsule et plasma dans une paroi lisse, bivalve, en même temps que la spore prend sa forme ovoïde allongée, définitive $(fig.\ 3\ {\rm et}\ 4)$.

Les quelques jeunes stades végétatifs observés se présentaient sous la forme d'un corps protoplasmique à contour à peu près circulaire de 11^{\mu} à 12^{\mu} de diamètre avec deux noyaux de taille un peu différente (fig. 1).

Toutes les masses sporogènes et toutes les spores que nous avons rencontrées étaient libres et isolées, ce qui nous donne à penser que Coccomyxa est une Myxosporidie monosporée. Sans vouloir nous baser sur ce caractère pour rechercher ses affinités, nous ferons seulement remarquer que, par ses spores ovoïdes à capsule unique, volumineuse et à long filament, elle n'est pas sans rapport avec les Microsporidies, mais que, par le développement et la constitution histologique de la spore, elle nous paraît plutôt devoir

⁽¹⁾ Dans notre dessin, nous ayons représenté ce filament recourbé, pour économiser l'espace; en réalité, il était à peu près rectiligne dans nos préparations.

rentrer dans le groupe des Phænocystes. Nous la placerons donc provisoirement dans ce groupe, en attendant qu'une connaissance plus approfondie de la spore des Cryptocystes nous indique si elle présente avec ces dernières des affinités plus étroites.

On sait, du reste, qu'il existe parmi les Phænocystes une espèce, le Myxobolus piriformis Thélohan, qui ne possède normalement qu'une seule capsule polaire. On pourrait être tenté de rapprocher de cette espèce notre Coccomyxa, mais il s'en éloigne nettement par de nombreux caractères: forme des valves et direction de la suture valvaire, absence de vacuole dans le sporoplasma, pansporoblastes monosporés et vie libre dans le liquide biliaire. Le genre Coccomyxa n'ayant ainsi aucun des caractères essentiels des Myxobolidæ, nous proposons de former pour lui une nouvelle famille, la famille des Coccomyxidæ, que nous rattachons aux Phænocystes et qui représenterait un groupe intermédiaire entre ces dernières et les Cryptocystes ou Microsporidies.

ZOOLOGIE. — Les organes génitaux de Tænia nigropunctata Corty et, en particulier, l'organe para-utérin. Note (1) de M. Pasquale Mola, transmise par M. Yves Delage.

En 1890, Crety (2) en décrivant le *Tænia nigropunctata*, découvert par lui, a signalé un organe singulier, tube contourné, cylindrique, qui parcourt longitudinalement et médianement chaque proglottide. Le tube est placé en arrière de l'utérus et au-devant d'une masse brune, formée d'innombrables corpuscules de formes très variables.

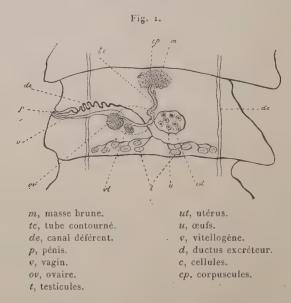
L'occasion s'étant présentée de trouver dans une Caccabis petrosa, capturée en Sardaigne, quelques exemplaires du Tænia ci-dessus, j'ai voulu étudier l'organisation des organes génitaux et spécialement l'organe parautérin.

Pour s'orienter dans la disposition de l'appareil génital, on peut se servir de la figure1. Le porus génital de chaque proglottide est bien distinct; il y a un atrium génital assez profond au fond duquel se trouve l'embouchure du pénis en haut, et le vagin en bas. L'appareil reproducteur mâle consiste en un petit nombre de testicules (12-14); les canaux efférents en se réunissant forment le déférent, lequel, après de nombreuses

⁽¹⁾ Reçue dans la séance du 24 juin 1907.

⁽²⁾ CRETY, Cestodi della Coturnix communis Jon. (Boll. dei Mus. di Zool. e Anat. comp. della R. Univers. di Torino, t. V, nº 88, 1890).

circonvolutions, arrive aux canaux excréteurs longitudinaux et débouche dans la poche du pénis. Le pénis est mince et long. L'ovaire est très petit, ovoïde; il se trouve au quart de la distance entre le bord postérieur et le pore génital. L'oviducte a un parcours oblique vers le bas, puis remonte sur la ligne médiane vers l'utérus en formant une large courbure à concavité interne. Le vagin, étroit d'abord, est situé en arrière de la poche du pénis, et court parallèlement à l'axe transversal de la proglottide; ensuite, avant de se mettre en relation avec l'oviducte, il s'élargit et forme le receptaculum se-



minis, piriforme. Le vitellogène, petit et réniforme, se compose de nombreuses granules vitellines qui se colorent très fort; le court ductus vitellin débouche après l'ouverture du vagin. Les glandes sont très difficiles à distinguer, en sorte qu'il est impossible de donner des indications exactes à leur sujet. L'utérus se forme très vite, il est visible, à la partie postérieure des proglottides les plus jeunes : dans les plus mûres on observe un sac allongé dans le sens transversal, avec un profond étranglement dans la moitié où est placé l'organe para-utérin. La structure histologique de l'utérus consiste en un épithélium de cellules internes à noyau bien distinct et de cellules piriformes externes. A l'état de maturité complète toute la couche médiane, comprise entre les excréteurs longitudinaux, est occupée par une vaste cavité imparfaitement divisée en nombreuses et petites loges d'un tissu parenchymateux dans lequel se trouvent les œufs au nombre de 2 à 5 avec les larves incluses. Il ne reste nulle trace des autres organes; ils se sont atrophiés.

Le tube contourné (fig. 2) (1), qui parcourt sur la ligne médiane chaque proglottide, part de l'utérus et se porte en avant avec un parcours ondulé. Il est formé par

⁽¹⁾ Pour l'explication des lettres, voir la figure 1.

une couche cellulaire, dans laquelle le cytoplasme des cellules, adhérant aux noyaux, prend la forme de fuseaux, et les axes relatifs des fuseaux étant presque parallèles constituent un manchon. Les autres éléments cellulaires présentent un cytoplasme réduit, filiforme, dont les nombreux filaments se colorent très fort et se portent de la périphérie vers le centre, laissant dans l'intérieur une petite cavité. Dans l'intérieur de cette cavité, j'ai remarqué, dans les coupes transversales comme dans les longitudinales, des cellules





arrondies, amassées au centre de la lumière du tube. Dans le parenchyme médian, antérieur à chaque proglottide, on observe une masse brune, constituée par de très nombreux corpuscules, petits et d'une forme très variée, ronds, allongés en bâtonnets, d'une nature chitineuse, qui sont colorés en brunâtre à l'extérieur, en jaune cèdre à l'intérieur. Ces corpuscules se trouvent dans une masse parenchymateuse, aréolaire, dans laquelle les noyaux, petits et se colorant par l'hématoxyline en bleu intense, sont répandus asymétriquement. Le tout enveloppe le tube cylindrique à partir du point où celui-ci se divise pour se porter postérieurement vers l'utérus.

Quelle est la fonction du tube contourné (organe para-utérin)? Quelle est celle de la masse brune avec les corpuscules? Je n'ai pu trouver dans mes préparations une phase de développement plus avancée, où l'on aurait pu voir la masse des œufs engagée dans l'organe para-utérin, comme l'affirment quelques auteurs (1).

Avant, au contraire, j'ai noté la présence de cellules qui vont de l'organe en discussion à l'utérus. Les cellules qu'on remarque dans le tube contourné servent, je crois, à la formation de l'abondant tissu parenchymateux qu'on rencontre dans chaque logette utérine, enveloppant les œufs, comme en effet le démontre la présence de ces

⁽¹⁾ A. CERRUTI, Di un tenioide dell' Alauda Arvensis con riguardo speciale ad un organo para-uterino (Atti della R. Acc. delle Scienze fis. e mat. di Napoli, t. XI, 2º série, nº 6, 1901). — B.-H. RANSON, A new avian cestode: Metroliasthes lucida. (Studies from the Zool. laboratory Lincoln, Nebraska. Transactions American microscopical Society, 1900).

cellules dans l'utérus. Elles ne sauraient servir à une autre fonction, car les œufs que j'ai rencontrés dans l'utérus jeune sont beaux et montrent les embryons à leur intérieur.

Les parois de l'utérus formeraient en se développant les parois des logettes utérines, et la masse parenchymateuse intérieure, englobant deux à quatre œufs, serait un produit des cellules qu'on rencontre dans le tube contourné. La masse brune est pour moi l'élément générateur de ces cellules, dont les unes émigrent dans le tube, tandis que les autres se transforment en fins corpuscules.

Enfin, on ne peut pas admettre ce que dit Crety: « Probabilemente tutti quei numerosi corpuscoli oscuri et gialloguoli che osservansi nella macchia bruna di tutte le proglottidi debbonsi ad una metamorfosi regressiva delle glandole genitali femminili, perche gli organi femminili (ovario, vitellogeno et glandole del guscio), come innanzi ho detto, trovansi nella parte posteriore della proglottide. »

BIOLOGIE. — L'action des basses températures sur les œufs et les chenilles du Paralipsa gularis Zeller. Note de M. J. DE LOVERDO, présentée par M. d'Arsonval.

Depuis fort longtemps, en Provence, les magasins où l'on dépose les amandes sont envahis par un Microlépidoptère qui cause les plus grands ravages sur les fruits décortiqués et même aux amandes à coque tendre ou mi-tendre; il ne respecte que les fruits à enveloppe dure.

Cet insecte, que nous venons de faire déterminer par M. Pierre Lesne, du Muséum, appartient à une espèce originaire du Japon et constatée en Chine et au nord de l'Inde (Bhoutan), mais qu'aucun entomologiste n'a signalée, jusqu'ici, ni en France, ni en Europe : c'est le *Paralipsa gularis* Zeller, dont l'acclimatation en Provence fait actuellement, de notre part, l'objet d'une enquête.

A côté de cette espèce exotique on a trouvé dans les amandes attaquées un petit nombre de représentants du *Plodia interpunctella* Hb., espèce indigène.

Les papillons de Paralipsa déposent leurs œufs de préférence sur les fruits, afin que les futures chenilles aient une nourriture abondante à leur portée, ou bien sur les sacs, les boiseries voisines, etc. Les œufs adhérent sur les objets qui les supportent.

Les chenilles, auxquelles les œufs donnent naissance, attaquent les amandes, les rongent, les perforent et y creusent de profonds sillons. Les dégâts qui en résultent sont d'autant plus considérables que les amandes ainsi envahies communiquent le

mauvais goût des larves minuscules qu'elles renferment, aux préparations de pâtisserie auxquelles elles sont généralement destinées.

Les premières attaques des chenilles commencent en avril-mai et durent pendant toute la bonne saison, jusqu'en octobre. L'insecte n'ayant pas encore été étudié au point de vue biologique, on ne peut guère préciser le nombre de ses générations successives, qui paraissent être nombreuses.

Les moyens employés jusqu'ici pour combattre l'insecte ou atténuer ses ravages consistent dans le badigeonnage à la chaux vive des murs, des poutres, des tréteaux et autres objets offrant un asile à la ponte des papillons, dans la fermeture hermétique des magasins de dépôt, pendant les heures chaudes de la journée, l'aération pendant la nuit, etc... Ces moyens étant inefficaces, on est obligé de faire cribler et nettoyer les balles d'amandes en été, par un grand nombre d'ouvriers.

La disposition des magasins influe sur la marche de l'invasion et certains matériaux, tel le bois, paraissent plus propres à héberger ce parasite. Son développement est influencé par le régime des saisons, les insectes étant plus fréquents, pendant les années très chaudes, et plus nombreux pendant la période estivale qui succède aux chaleurs lourdes et humides des temps orageux.

Les amandes cassées à sec paraissent résister mieux que celles dont les coques ont été mouillées avant le cassage. Certaines variétés riches en principes gras (amandes espagnoles) semblent plus sujettes que d'autres.

En vue d'enrayer cette invasion, nous avons essayé l'action de basse température sur le parasite. Il n'y avait pas lieu, en effet, de songer au traitement direct des amandes par des substances insecticides. Quelques-unes de celles-ci, répandues sur les balles contenant les fruits, ne nous ont donné aucun résultat.

Les œufs, placés isolément dans les chambres froides maintenues à des températures de -3° , -2° , 0° , $+1^{\circ}$, $+3^{\circ}$ et $+4^{\circ}$, du mois d'avril au mois d'octobre, n'ont pas éclos.

Des températures voisines de o° ont également arrêté l'accroissement et, en général, la vitalité de jeunes chenilles de deux espèces (*Paralipsa gularis* Zeller et *Plodia interpunctella*), qui envahissaient plusieurs sacs d'amandes soumis aux essais.

Toutefois, les basses températures paralysent l'action et arrêtent les dégâts des chenilles sans les tuer; elles les plongent dans un état léthargique. Même après plusieurs semaines de séjour dans les chambres froides, les larves, placées à une température chaude, reprennent leur vitalité.

Il s'ensuit, au point de vue pratique, que, pour préserver les amandes des atteintes de ce parasite, il convient de les garder en hiver dans des magasins

exposés au Nord, privés de boiseries et très proprement tenus, de les introduire ensuite, par exemple au mois de mars, dans des chambres froides maintennes à une température voisine de 0° et ne les sortir, pendant tout l'été, qu'au fur et à mesure des besoins de la consommation.

PHYSIOLOGIE. — La présure des Crucifères. Note de M. C. Gerber, transmise par M. Alfred Giard.

Bien que d'assez nombreux travaux aient été publiés sur les végétaux coagulant le lait, aucune étude d'ensemble n'a été faite, à notre connaissance, sur les présures végétales.

C'est pour combler cette lacune que nous poursuivons, depuis plusieurs années, une étude méthodique des plantes indigènes possédant un suc doué

d'un pouvoir présurant.

Nous ne donnerons pas, ici, l'énumération fastidieuse de tous les végétaux chez lesquels nous avons trouvé un suc coagulant le lait. Disons seulement que presque tous les représentants des Euphorbiacées, des Papavéracées, des Cucurbitacées, des Asclépiadées, des Apocynées, des Fumariacées, des Crucifères, des Composées, etc., possèdent un tel suc.

Au cours de ce long travail, nous avons été amené à distinguer un certain nombre de types d'actions présurantes dont quelques-uns se rencontrent chez toutes les espèces d'une même famille. Telle est l'action présurante du suc des Crucifères que l'on observe aussi bien avec des végétaux cultivés (Radis et Navette), que chez des espèces sauvages (*Iberis pinnata* Gn. et *Isatis tinctoria* L.). Nous prendrons cette dernière plante comme modèle :

- 1° La présure du Pastel est très résistante aux hautes températures. Chauffée pendant un quart d'heure à 83° elle est encore très active;
- 2º Son pouvoir coagulant est d'autant plus marqué que le lait sur lequel elle agit est à une température plus élevée. L'optimum est aux environs de 85º;
- 3° A toute température où elle agit, elle coagule le lait bouilli beaucoup plus facilement que le lait cru.

Ces trois observations découlent de l'examen du Tableau suivant, où l'on fait agir, ainsi que dans tous les autres Tableaux, le suc sur 5^{cm²} de lait:

	Quantité	Vitesse de coagulation.			
Température.	de suc.	Lait cru.	Lait bouilli.		
85°	· I	4.30°	m a		
80	I	13	2.15		

0		Vitesse de coagulation.			
m .	Quantité				
Température.	de suc.	· Lait cru.	Lait bouilli.		
75°	ет ^з 0,80	32 m s	3.30		
70	0,80	47.30	. 2.10		
68	I.,	30	2		
65	· X	. 28	3		
60	1	3o 3o	3.30		
55	I	25.30	3.30		
5o .	1,50	15	5		
4 5.	1,75	17	7		
40	2	19.30	10		
35	2,50	18	12		
30	3	27	19		
25	5	28	22		
22	5	97	67		

4° Le lait cru, chaussé au-dessous de 65°, ne change pas vis-à-vis de la présure. Entre 65°-et 85°, au contraire, il devient beaucoup plus sensible; mais cette augmentation dans la sensibilité se fait d'après des lois dissérentes, suivant que le lait est chaussé entre 65° et 75° ou qu'il est porté à une température supérieure à 75°.

4 a. Entre 65° et 75°, l'abaissement du temps nécessaire à la coagulation a atteint rapidement une limite qui se maintient, quelque prolongée que soit la durée de la chauffe. Cette limite est telle que, jusqu'à 75°, le temps nécessaire à la coagulation du lait cru est de beaucoup supérieur à celui nécessaire à la coagulation du lait bouilli.

4 b. A partir de 75°, la sensibilité du lait cru croît avec la durée du temps de chausse et n'a d'autre limite que la sensibilité du lait bouilli, mais cette limite n'est atteinte que lentement au-dessous de 80°; au contraire, elle l'est très rapidement au-dessus de cette température.

Les observations consignées dans ce quatrième paragraphe découlent de l'examen du Tableau ci-dessous, obtenu en notant le temps nécessaire à la coagulation de 5°m³ de lait cru, soumis à 55° à l'action de 1°m³ de présure, après avoir été placé pendant un temps variable à 64°, 66°, 70°, 75°, 82°, 85°.

64°.			66°.			70°.	
Durée de la chauffe.	Vitesse de coagulation.		Durée de la chauffe.	Vitesse de coagulation.	. ,	Durée de la chauffe.	Vitesse de coagulation.
m O	32.45°		, m	33.15		m . O	33.30 s
10	30.20		15	26		. 15	28.20
20	30.15		36	26.30		. 25	25.15
3о	29		· 5o	25.40		45	19
6o	29		90	25		60	19.30
Lait bouilli.	3.30	7	Lait bouilli.	3.33		Lait bouilli.	3.40

75	·.	. 82	0	85°.	
Durée de la chauffe.	Vitesse de coagulation.	Durée de la chauffe.	Vitesse de coagulation.	Durée de la chauffe.	Vitesse de coagulation.
m O	31.45°	m O.	30.45°	. m	32 m s
15	24.20	. 10.	14.15	1	19
30	13.30	20	5	3	7
45	9.20	25	3.45	5	3.30
60	6.30	.))	>>	1.5.30	» ·
Lait bouilli.	3.30	Lait bouilli.	3.33	Lait bouilli.	3.15

On sait que le lait contient, à côté de la caséine, de la lactoglobuline identique à la sérumglobuline qui coagule à 67°-75° et de la lactalbumine qui coagule à partir de 75°-77°.

Un rapprochement s'impose entre ces températures de coagulation des deux albuminoïdes et les températures limites des modifications de sensibilité du lait cru à la présure végétale.

Si, d'autre part, on se rappelle que la caséine est une diprotéide du groupe des paranucléoalbuminoïdes, formée par la combinaison d'une molécule d'acide paranucléique à deux molécules albuminoïdes, combinaison plus instable pour l'une de ces deux molécules que pour l'autre, on a le droit de se demander si la caséine n'est pas également combinée, partiellement tout au moins, dans le lait avec la lactoglobuline et la lactalbumine.

Ces combinaisons, encore plus instables que la précédente, se détruiraient très facilement sous l'influence de tous les agents coagulants (CaCl² et autres sels, chaleur, etc.). Mais elles seraient assez résistantes pour s'opposer à la transformation de la caséine par la présure végétale, transformation qui est un dédoublement nécessitant la mise en liberté préalable de cette caséine. La chaleur, en dissociant partiellement entre 65° et 75° le complexe albuminoïde par la coagulation de la lactoglobuline, augmenterait ainsi, dans un certaine proportion, la sensibilité du lait cru; cette même chaleur, en coagulant la lactalbumine au-dessus de 75°-77°, supprimerait la seconde liaison qui maintenait la caséine en combinaison et ferait ainsi disparaître toute résistance à l'action présurante du suc de Pastel.

Faisons observer en terminant que nous n'avons nullement l'intention d'opposer les faits que nous venons de signaler et l'hypothèse que nous avons émise à la théorie des charges électriques. PHYSIOLOGIE. — Calcification et décalcification chez l'homme. Note de M. P. Ferrier, présentée par M. Alfred Giard.

L'étude de la calcification chez l'homme fait ressortir, parmi les individus maigres et de musculature moyenne, deux types principaux, nets et absolument opposés: le premier, possesseur de dents dures, d'os lourds et résistants, et doué d'une densité supérieure à celle de l'eau, est le type anthropologique normal; le second, qui révèle sa constitution par l'existence de dents tendres, une moindre résistance aux infections, une densité inférieure à celle de l'eau, mérite, à cause de la légèreté de ses os en même temps fragiles, le nom d'ostéocique. On doit le considérer comme un type anormal, morbide ou en voie de le devenir. C'est chez lui que M. Ch. Bouchard reconnaît une « forme ébauchée d'ostéomalacie ». Il est bien évident que cette ébauche d'ostéomalacie peut s'observer à tous les degrés.

Si les conditions naturelles dans lesquelles se forme le calcifié m'ont permis d'instituer, pour la tuberculose, un traitement que le public médical est à même d'appliquer actuellement, celles qui donnent lieu à l'ostéocie ne sont pas d'un enseignement moindre et, dans chacune des publications où j'ai abordé ce sujet, j'ai eu soin de les mentionner d'une façon minutieuse.

Il est en effet toujours surprenant de trouver, en plein âge réputé sénile, presque tous les attributs de santé qu'on est accoutumé à ne plus guère rencontrer au delà de l'âge mûr: mémoire et intelligence lucides, mouvements alertes, vue peu modifiée; téguments jeunes, artères radiales souples, cœur non fatigué, articulations aisées. Ces caractères avantageux, à cet âge, forment, pour ceux qui en jouissent, les éléments d'une survie qui n'est pas à dédaigner. Ils appartiennent presque toujours à des ostéociques.

Faut-il chercher à conquérir ces avantages, à réaliser ce second type? La réponse ne saurait être douteuse : il existe une époque variable de la vie où certains organismes ont besoin de perdre de la chaux. Or, si l'on sait reconnaître l'athérome et l'artério-sclérose, et les combattre par les iodures, il faut reconnaître que souvent le remède est tardivement indiqué.

On luttera au contraire en temps utile contre cette tendance en se basant sur les trois signes précoces suivants : 1° déchaussement des dents ; 2° presbytie ; 3° cataracte calcaire. Il faut ajouter à ces indications d'un traitement

décalcifiant la goutte chronique (tophus, douleurs, etc.), le rhumatisme noueux.

La décalcification thérapeutique s'obtient : 1° par les limonades à acides inorganiques (pas plus de ½000) ou organiques; 2° par les sulfates de soude ou de magnésie (2^g et 1^g par jour), les divers phosphates de soude, les sulfures alcalins, le soufre en poudre (goutte).

L'acide lactique des laits fermentés, l'acide citrique des citrons et oranges jouent un rôle très important dans cette médication, ainsi que le

cidre devenu acétique.

On voit que les iodures trouvent dans le traitement ainsi compris une large et efficace suppléance.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — Les sérums artificiels à minéralisation complexe, milieux vitaux. Leurs effets après les hémorragies. Note de M. C. Fleig, présentée par M. Bouchard.

Dans une série de travaux expérimentaux et cliniques j'ai entrepris depuis plusieurs années l'étude comparative des effets des injections de sérum artificiel constitué par la solution simple de chlorure de sodium à 8 ou 9 pour 100 et de certains sérums de composition minérale plus complexe, se rapprochant autant que possible de celle du sang.

Le lieu n'est point ici de passer en revue les tentatives déjà faites en vue de substituer à l'eau salée physiologique des sérums répondant à une constitution saline plus ou moins compliquée : tels ceux de Hayem, Chéron, Luton, Colson, Latta, Neumann, Huchard, Ringer, Locke, etc. Les divers auteurs qui se sont occupés de cette question n'ont pas cherché à comparer systématiquement l'action de la solution salée simple et des diverses solutions complexes, et de plus aucun, à notre connaissance, n'a réalisé une formule de sérum artificiel contenant tous les éléments minéraux du plasma sanguin et dans des proportions relativement voisines de celles où ils s'y trouvent normalement. Le sérum de Trunecek, réalisé d'ailleurs dans le but très spécial de solubiliser les dépôts calcaires dans les tissus artérioscléreux, ne fait lui-même pas exception, puisqu'il ne contient ni chaux ni magnésie, qu'il est fortement hypertonique au sérum sanguin, et ne s'injecte jamais qu'aux faibles doses de quelques centimètres cubes.

Les sérums artificiels que j'ai étudiés contiennent au contraire tous les éléments minéraux qui se trouvent en quantité appréciable dans le plasma, c'est-à-dire des chlorures, des sulfates, des phosphates, des bicarbonates, de

la soude, de la potasse, de la chaux et de la magnésie, et même certains composés organiques tels que le glucose (¹). Leur concentration moléculaire est voisine de celle du plasma sanguin, ou égale à celle-ci. Il n'y a d'ailleurs aucun inconvénient à employer des solutions légèrement hypertoniques quand l'injection ne doit pas être trop massive ou trop rapide.

Les diverses formes salines sous lesquelles ont été introduits, dans ces milieux artificiels, les éléments minéraux du sang sont le chlorure de sodium (de 68 à 88 pour 1000), le chlorure de potassium (de 08,2 à 08,5), le chlorure de calcium (de 08,1 à 18), le sulfate de magnésie (de 08,2 à 08,5), le bicarbonate de soude (de 08,5 à 18,5), le glycérophosphate de soude (de 08,7 à 28). Le glycérophosphate a été substitué au phosphate pour éviter la formation d'un précipité de phosphate de chaux qui, vu l'alcalinité du milieu, arrive à se produire au bout de quelques heures à la température de 37°, malgré la dilution du mélange lorsqu'on emploie le simple phosphate.

Une formule que nous avons couramment utilisée est celle-ci: chlorure de sodium 65,5; chlorure de potassium 08,3; chlorure de calcium 08,2; sulfate de magnésie 05,3; bicarbonate de soude 18; glycérophosphate de soude 18; glucose (facultatif) 18; eau distillée, q. s. pour 1000° m³; oxygène (facultatif) à saturation.

Pour comparer la valeur de l'eau salée simple et des sérums à minéralisation complexe, on peut étudier respectivement leur action soit sur l'organisme tout entier, soit sur les divers organes ou systèmes cellulaires séparés de l'individu. Pour les organes isolés du corps, la durée de vitalité est d'autant plus prolongée que le milieu nutritif employé pour leur conservation se rapproche davantage de la composition minérale du sang (²). Le sérum dont la constitution vient d'être donnée réalise un excellent milieu pour l'entretien et le maintien de l'irritabilité de certains organes contractiles (intestin, cœur, etc.) qui peut s'y manifester plusieurs jours et même une semaine après la mort de l'individu. De même certaines cellules hors du corps peuvent s'y conserver vivantes pendant plusieurs jours, les sperma-

⁽¹) J'y ai, en outre, parfois ajouté divers corps qui ne se trouvent dans le sang qu'à l'état de traces ou fixés sur les globules ou même ne paraissent pas y exister normalement, tels que la silice, l'iode, le fer, le manganèse, l'arsenic, le vanadium, certains pouvant même, comme nous le verrons, y être introduits à l'état insoluble; l'addition de ces substances était faite dans le but de réaliser divers effets spécifiques, sur l'hématopoïèse ou sur les phénomènes d'oxydation par exemple.

⁽²⁾ Voir E. HEDON et C. FLEIG, Arch. internat. de Physiol., juillet 1905.

tozoïdes et les globules rouges (') par exemple; il suffit que la température du milieu soit suffisamment abaissée pour ralentir les échanges organiques. Pour obtenir le résultat optimum dans l'intensité des manifestations vitales et dans la durée de la survie, on doit, suivant les exigences de l'organe ou du système cellulaire étudié, modifier légèrement les doses de divers corps indiquées dans notre formule suivant que l'effet à obtenir intéresse plus particulièrement la durée ou l'intensité de la survie. Mais ces divers points, que nous développerons ultérieurement, n'affaiblissent en rien la conclusion bien nette de la supériorité des sérums artificiels à minéralisation voisine de celle du plasma sanguin vis-à-vis de l'eau salée simple.

Les effets de ces sérums sur l'organisme tout entier diffèrent aussi beaucoup de ceux de l'eau salée ordinaire. Comme celle-ci, ils peuvent être introduits en grande quantité dans le torrent circulatoire, dans les muscles ou sous la peau, soit en petites injections répétées, soit en injections massives, soit en injections prolongées à vitesse lente. Chez l'homme, après des saignées thérapeutiques, nous en avons injecté jusqu'à 800cm³. Chez l'animal, nous en avons fait passer dans les veines d'énormes masses, pouvant aller jusqu'à égaler le poids du corps en une seule injection, faite par exemple à la vitesse de ocm³,7 par kilogramme et par minute. Mais les phénomènes observés dans ces diverses conditions montrent que ces sérums peuvent produire des effets très supérieurs à ceux des simples injections d'eau salée physiologique. Il en est ainsi notamment chez les animaux qui viennent de subir des saignées abondantes.

D'après nos moyennes, chez le lapin par exemple, la quantité minima de sang à soustraire pour que la transfusion consécutive d'eau salée pure soit inefficace à restaurer l'animal est de $\frac{1}{23}$ du poids du corps si la saignée est pratiquée en une seule fois, et de $\frac{1}{19,4}$ si elle est faite en deux fois (à une heure d'intervalle, la première saignée ayant été suivie d'une injection de sérum artificiel). Chez le chien, pour le cas d'une saignée unique, elle est de $\frac{1}{18,5}$. Or, les mêmes saignées ne sont plus mortelles si elles sont suivies, au lieu de la transfusion d'eau salée simple, de celle de sérums à miné-

⁽¹⁾ Pour nous, les globules rouges maintenus hors de l'organisme doivent être considérés comme vivants lorsque, réinjectés dans les vaisseaux en grandes masses émulsionnées dans un sérum artificiel, ils ne produisent pas d'hémoglobinurie ni aucune autre manifestation dans l'urine de destruction globulaire.

ralisation complexe, et en particulier de sérums contenant une forte proportion de sels de chaux (1 à 2 pour 1000). La pression sanguine se relève ainsi plus facilement vers son taux normal et la rénovation globulaire peut se faire, dans les jours qui suivent, assez vite pour éviter le maintien de l'état suraigu d'anémie. Ces conclusions sont basées sur de nombreuses expériences faites sur des lots d'animaux soumis les uns aux injections d'eau salée simple et les autres aux injections des sérums à comparer.

Les sérums de composition saline, voisine de celle du sang, troublent donc beaucoup moins que l'eau salée simple la constitution humorale de l'organisme; ils aident au contraire au maintien de celle-ci, à la minéralisation des éléments cellulaires en évolution, et réalisent bien d'excellents milieux nutritifs, de vrais milieux vitaux, facilement modifiables d'ailleurs suivant les besoins de l'organisme et l'individualité réactionnelle propre de chaque être vivant.

M. Roussy adresse une Note Sur une nouvelle méthode de mensuration de la surface du corps humain.

A 4 heures l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 4 heures et demie.

G. D.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 24 JUIN 1907.

Les prix Nobel en 1904. Stockholm, Imprimerie royale, P.-A. Norstedt et fils, 1907; 1 vol. in-8°.

Les prix Nobel en 1902. Supplément. Le développement des conventions de La Haye du 29 juillet 1899; Conférence faite à l'Institut Nobel à Kristiania, le 18 juillet 1906, par M. Albert Gobat. Stockholm, 1907; 1 fasc. in-8°.

Le Chronographe imprimant de M. P. Gautier. Sa description, son emploi, par M. F. Boquer. Paris, Gauthier-Villars, 1907; 1 fasc. in-4°. (Présenté par M. Læwy.) Ponts et Chaussées. Service hydrométrique du bassin de la Seine. Observations

sur les cours d'eau et la pluie centralisées pendant l'année 1905, sous la direction de M. Maurice Levy, par MM. Nouailhac-Pioch et E. Mailler; et un Résumé, par M. Edmond Mailler. Paris; i fasc. in-fo et 1 fasc. in-4°.

Annales d'Hygiène et de Médecine coloniales; t. X, nº 1, janvier-mars 1907.

Paris, Imprimerie nationale; 1 fasc. in-8°.

L'Anthropologie, paraissant tous les deux mois. Rédacteurs en chef: MM. Boule, Verneau; t. XVIII, nos 1-2, janvier-avril 1907. Paris, Masson et Cio; 1 vol. in-8°.

Annales de l'Institut national agronomique; 2º série, t. VI, fasc. 1. Paris, J.-B.

Baillière et fils, Librairie agricole, 1907; 1 vol. in-8°.

Archives de Médecine et de Pharmacie militaires, publiés par ordre du Ministre de la Guerre, paraissant une fois par mois; t. XLIX; Paris, les fils Rozier, 1907; 1 vol. in-8°.

Mémoires de la Société académique d'Agriculture, des Sciences, Arts et Belles-Lettres du département de l'Aube; 3° série, t. XLIII, année 1906. Troyes, Paul Nouel; 1 vol. in-8°.

Bulletin des séances de la Société des Sciences de Nancy; 3° série, t. VIII, fasc. 1, 8° année, janvier-avril 1907. Paris et Nancy, Berger-Levrault et Ci°, 1907; 1 fasc. in-8°.

Observatorio de Marina de San Fernando. Carta fotográfica del Cielo; Zona 9, Hojas nº 11, 13, 14, 27, 42, 49, 52, 53, 88, 101, 119, 143, 147, 148, 149, 155, 159, 168, 169 y 179. 20 feuilles in-plano.

Solar Physics Committee. Spectroscopic comparaison of metals present in certain terrestrial and celestial light-sources, with special reference to vanadium and titanium, undertaken at the Solar Physics Observatory South Kensington, under the direction of sir Norman Lockyer. Londres, 1907; 1 fasc. in-4°.

Publikationen des astrophysikalischen Observatoriums zu Potsdam, herausgegeb. v. H.-C. Voget. Photographische Himmelskarte. Katalog; Bd. IV. Potsdam, 1907; 1 vol. in-4°.

The national physical Laboratory: Report for the year 1906. Teddington, Middlesex, 1907; 1 fasc. in-4°.

Iowa geological Survey; t. XVI. Annual report, 1905, with accompanying papers. Des Moines, 1906; i vol. in-4°.